

Doktori (Ph.D.) értekezés

Önszerveződő hibrid nanofilmek felépülése és morfológiai tulajdonságai

Varga Viktória
okleveles vegyész

Témavezető:
Dr. Dékány Imre
egyetemi tanár, az MTA rendes tagja

Kémia Doktori Iskola



Szegedi Tudományegyetem, Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Szeged

2015

Tartalomjegyzék

Rövidítések jegyzéke.....	3
I. Bevezetés és célkitűzés.....	4
II. Irodalmi áttekintés.....	6
1. Vékonyrétegek előállításának módszerei	6
2. A Layer-by-Layer és az Langmuir Blodgett módszer	7
3. Az atomi erő mikroszkóp alkalmazása a vékonyrétegek vizsgálatában	9
4. A réteges kettős hidroxidok	10
5. Az ún. Berlini kék, vagy poroszkék	12
6. Az arany nanorészecskék	14
7. A lizozim biokolloid	17
III. Felhasznált anyagok	19
IV. Filmépítés LbL módszerrel	20
V. Kísérleti módszerek.....	20
VI. Eredmények és értékelésük	26
1. A kettős hidroxid alapú vékonyrétegek	26
1.1. A filmalkotó komponensek jellemzése (tömbfázisú tulajdonságok)	26
1.2. LDH-PSS vékonyrétegek	33
1.3. LDH/hektorit vékonyrétegek	37
1.4. LDH/SiO ₂ vékonyrétegek	41
1.5. A különböző kötőanyaggal készült LDH vékonyrétegek összehasonlítása	44
2. Berlini kék vékonyrétegek	49
2.1. A berlini kék diszperzió előállítása	49
2.2. A berlini kék diszperzió jellemzése és stabilizálása	49
2.3. A BK vékonyrétegek tulajdonságai	54
2.4. BK szenzorok felépülése és alkalmazási lehetőségei.....	55
3. Lizozim vékonyrétegek	59
3.1. A filmalkotó komponensek jellemzése (tömbfázisú tulajdonságok)	59
3.2. A lizozim-arany vékonyrétegek	62
3.3. A LYZ/Au kettősrétegek alkalmazása szenzorként	71
Köszönetnyilvánítás	74
VII. Felhasznált irodalom.....	75
VIII. Összefoglalás.....	80
Summary	85
Függelék.....	89

Rövidítések jegyzéke

AFM – atomi erő mikroszkóp /atomic force microscope/

BK –Berlini kék (poroszkék) /prussian blue/

c.e.p.- töltés ekvivalencia pont /charge equivalence point/

DLS – dinamikus fényszórás /dynamic light scattering/

i.e.p. – izoelektromos pont /isoelectric point/

IR – infravörös spektroszkópia /infra red/

IME – interdigitális mikroszenzor elektród /interdigitated microsensor electrode/

LB – Langmuir-Blodgett

LbL – rétegről rétegre történő filmépítés /Layer-by-Layer/

LOD – legkisebb detektálható érték /limit of detection/

LYZ – lizozim /lysozyme/

LDH – réteges kettőshidroxid /layered double hydroxide/

MEF – fém által növelt fluoreszcencia /metal enhanced fluorescence/

NR – nanorészecske

PAH – poli-allilamin-hidrogénklorid /poly(allylamine hydrochloride)/

PCD – részecske töltés detektor /particle charge detector/

PDDA – poli-diallil-dimetil-ammónium-klorid /poly(diallyldimethylammonium chloride)/

PEI – polietilén-imin /polyethylene imine/

PEM – polielektrolit multiréteg /polyelectrolite multilayer/

PSS – polisztirol-szulfát /poly(4-styrene sulfonic acid/

PVA – polivinil-alkohol /poly(vinyl alcohol)/

PVP – polivinil pirrolidon /polyvinylpyrrolidone/

PW – poroszfehér /prussian white/

p.z.c. – nulla töltésállapot /point of zero charge/

QCM – kvarc kristály mikromérleg /quartz crystal microbalance/

RMS – érdesség /roughness mean square/

SEM,– pásztázó elektronmikroszkóp /scanning electron microscope/

SPR – felületi plazmon rezonancia spektroszkópia /surface plasmon resonance spectroscopy/

TEM – transzmissziós elektronmikroszkóp /transmission electron microscope/

TG – termogravimetria /thermogravimetry/

XRD – Röntgen diffrakció /X-Ray diffraction/

XPS – Röntgen fotoelektron spektroszkópia /X-Ray photoelectron spectroscopy/

I. Bevezetés és célkitűzés

Bevezetés, célkitűzés

A kolloidkémiai rendszerek a tér legalább egyik irányában nanométeres kiterjedésűek, és változatos morfológiával rendelkeznek. A nanorészecskék vagy kvantumpontok (0D) kiterjedése mindhárom irányban nanoméretű, míg a szálak, a rudak és a csövek (1D) esetén az átmérő esik ebbe a tartományba. Az ultravékony-rétegek és bevonatok (2D) vastagsága szintén ebben a mérettartományban van. Az önszerveződő struktúrák (nanofilmek) hordozón való rögzítésére mindig nagy igényt támasztanak a gyakorlatban, hiszen így nagy felületű, mobilis eszközöket kapunk. Disszertációmban a legegyszerűbb, költségkímélő önrendeződéses rétegről rétegre történő filmépítési módot az ún. LbL (layer-by-layer) módszert választottam, hogy különböző – kolloid mérettartományba eső – méretű, és alakú részecskékből vékonyrétegeket állítsak elő, és ezek lehetséges alkalmazásait is vizsgáljam.

Az LbL módszer kiemelkedik a vékonyréteg technikák közül egyszerűségével, univerzalitásával, hatékonyságával. További előnye, hogy nincs nagy anyagigénye, ezért környezetkímélő módszernek mindősül. Az előállítás körülményeit – ionerősség, pH, merítési idő és ciklusszám, hőmérséklet, koncentráció – ellenőrzés alatt tartva a hibridek rétegvastagsága reprodukálható és gyakorlatilag tetszőlegesen hangolható. Az LbL rétegek egyik nagy csoportját képezik a makromolekulákból felépülő polielektrolit multirétegek (PEM), melyek felépülését, tulajdonságait a kutatók részletekbe menően tanulmányozták. Nanorészecskéket elsőként az 1990-es években alkalmaztak filmalkotó komponensként. Nagy potenciált jelentenek a funkcionális anyagok (festékek, fehérjék, DNS) kombinálása nanorészecskékkel vékonyrétegekben, a jövő szenzorai, elektronika-, mágneses eszközei elképzelhetetlenek az LbL vékonyréteg technológia nélkül. A „layer-by-layer” kulcsszót használó publikációk száma napjainkban sem csökken, évente több, mint 1200 cikk születik a témában. Mindezek ellenére a módszer elméleti hátterét tekintve számos kérdés nyitva van, mivel az önrendeződési technikával történő alkalmazás nem egyensúlyi folyamatot jelent. Számos irodalom elsősorban az alkalmazás oldalára koncentrál és a LbL hajtóerejét jelentő elektrosztatikus kölcsönhatásokkal és a másodlagos kötőerőkkel nem foglalkozik. Ezért közelítően kvantitatív tárgyalását szükséges bemutatni a rétegek felépülésére, morfológiájára.

A filmalkotó komponensek töltésviszonyainak tisztázása érdekében célul tűztam ki a nanorészecskék filmépítés szempontjából hozzáférhető töltésének meghatározását. Részecske

töltés detektorban (PCD), ellentétes töltésű tenziddel titrálva terveztem meghatározni a filmalkotó komponensek fajlagos töltését és összevetni az elméleti (kémiai szerkezetből számolt, ill. ioncsere kapacitás) értékekkel. A filmalkotó komponensek töltésének a rétegek épülésben és morfológiában játszott szerepét szándékoztam tisztázni. A hordozón létrehozott anyagok mennyiségével/töltésviszonyaival kapcsolatban pedig a fajlagos töltés- és koncentrációadatokból az építő elemekre jellemző paramétereket határoztam meg.

A rétegek felépülésének követésével, az abszorbancia vagy rétegvastagság – kettősrétegszám ($n\#$) függvényekből kiindulva egyrészt a görbékre illeszthető függvény típusa (lineáris vagy hatványfüggvény) alapján, másrészt a lineáris szakaszokra illesztett meredekség – filmépülési konstans (K_{LbL}) meghatározása révén a film épülés mechanizmusának feltárására törekedtem.

Céлом volt, hogy különböző kolloid részecskék és polielektrolitok alkalmazásával változó töltésállapotú nanohibrid rétegeket állítsak elő, amelyek szenzorok vagy reaktív felületek előállítására alkalmasak.

A lizozim-Au (LYZ/Au) ultravékony nanofilmekkel egy olyan bionano konjugátumot hoztam létre, melyben hordozón rögzített formában vizsgálhatom a fehérje-nanorészecske kölcsönhatást. Meghatároztam a fehérje szerepének elemzését a nanorészecske plazmonikus tulajdonságainak változásában, valamint a nanorészecske szerepének a fehérje konformációjának változásában. A LYZ/Au vékonyrétegek gőzszenzorként való lehetséges alkalmazását is vizsgáltam.

Az önszerveződő hibrid rétegek egyik fontos jellemző adata a rétegvastagság, melyet több módszerrel határoztam meg.

A vékonyrétegek felszínének nanoskálán történő tanulmányozásához atomi erő mikroszkópos (AFM) méréseket alkalmaztam, mely módszerrel egyrészt morfológiai, másrészt felületi érdesség adatokkal bővítettem a felületi szerkezeti jellemző adatokat. Az AFM módszert szándékoztam tesztelni a vékonyrétegek rétegvastagságának meghatározásában is.

II. Irodalmi áttekintés

1. Vékonyrétegek előállításának módszerei

A diszperz rendszerek vizsgálata során, a nanotechnológiai alkalmazás irányába haladva gyakran 2D rendszerekre van szükségünk. Ha a réteg vastagsága 1-100 nm mérettartományban van, akkor azokat ultravékony rétegeknek nevezzük.

Előállításukra több módszer is létezik, melyek közül a legfontosabb az önrendeződéses és kikényszerített rendeződés lehetősége [1]. A módszerek egy része ún. befedéses (coating) eljárás, mely akár történhet porlasztással (spray-coating) [2], centrifugális „terítéssel” (spin-coating) [3-5], vagy merítéses technikával (dip-coating). Munkám során ez utóbbit választottam, annyiban módosítva, hogy az eltérő felületi töltéstulajdonságú komponensek diszperziójába váltogatva merítettem a hordozót, így az adhézión túl, az ellentétes töltésű komponensek közötti vonzóerő is hozzásegít a stabil rétegeképzéshez. Az ily módon előállított vékonyrétegek gyenge mechanikai behatásra ellenállnak, tehát kötődésük erősebb, mint a kikényszerített adszorpciós módszerekkel kapott filmek. Más, fizikai és kémiai módszerek is léteznek rétegek készítésére, mint pl. a kémiai gőzleválasztás (CVD) [6,7], a katódporlasztás [8], melyek eszközigénye, költsége is nagyobb, mint az általam alkalmazott egyszerű, gyors, anyagtakarékos LbL módszer. A legtöbb filmkészítési eljárásnál a hordozó természete variálható, lehet akár Na-, kvarcüveg, szilícium lapka, és csillám lemez.

A vékonyrétegek, mint szenzorok

Környezetünk kémiai összetételéről információt adó kémiai szenzorok, mint minden analitikai mérőrendszer a fizikai-kémiai tulajdonságok (koncentráció, szerkezet) optikai vagy elektromos jellé való átalakítását végzik. A kémiai szenzor két részegységből áll: egy molekuláris felismerést biztosító anyagot tartalmazó felismerő részből, mely az információt hasznos jellé alakítja, és egy erre reagáló fizikai-kémiai jelátvivő egységből. A szenzorokkal szemben támasztott követelmények nagyon szigorúak. Elvárt tulajdonságuk a nagy szelektivitás, a nagy érzékenység, a gyors működőképesség és a hosszú élettartam. Egyre fontosabb szempont, hogy a minta-előkészítések és a mérések egyszerűek, a felmerülő költségek minimálisak legyenek [9]. A fejlesztés új irányait három általános trenddel lehet jellemezni: automatizálás, miniatürizálás és egyszerűsítés. A szenzorokat és a nanotechnológia eredményeit együtt alkalmazva juthatunk el az orvostudományban, környezetvédelemben, hadiiparban, a polgári védelemben és még más területeken is használható eszközök létrehozásához [10-13]. A vékonyréteg-szenzorok előnye a kis anyagigény mellett a relatíve nagy felület, mellyel nagyobb érzékenységet biztosítanak.

A bioszenzorok estében a felismerő anyag biológiai eredetű, és a szelektív felismerési lépés biológiai folyamatra épül, így lehet enzim-szubsztrát, antigén-antitest, receptor-agonista kölcsönhatás vagy nukleinsav hibridizáció [14,15]. A különböző biológiai anyagok közül legáltalánosabban az enzimeket használják. A jelátvitel lehet elektrokémiai (amperometriás, potenciometriás), optikai vagy reakcióhő mérésén alapuló. Újabban készítenek felületi plazmon-rezonancia detektáláson vagy tömegváltozás mérésén alapuló (kvarckristály mikromérleg alapú) és felületi akusztikus hullám detektáláson alapuló kémiai és bioszenzorokat is [16,17].

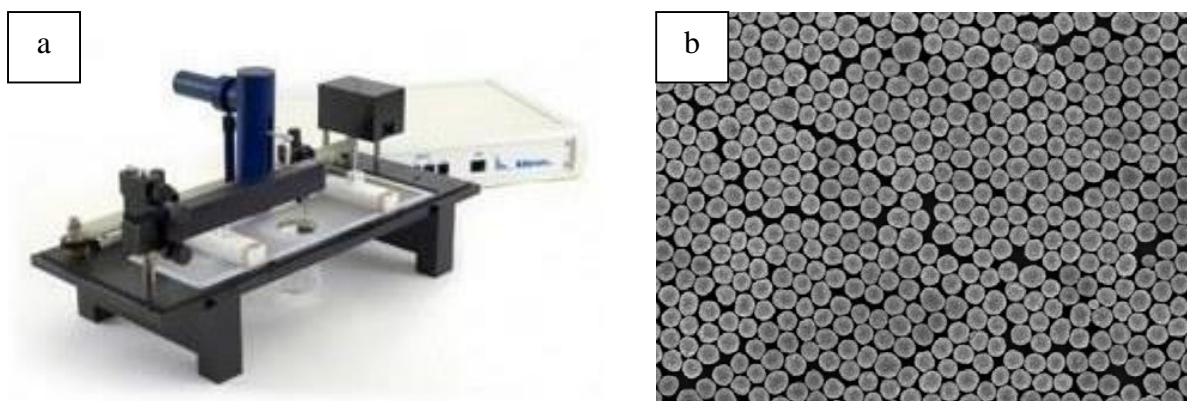
2. A Layer-by-Layer és az Langmuir Blodgett módszer

Az LbL módszert elsőként Iler és munkatársai említik [18], ám nemzetközileg ismertté G. Decher és munkatársai tették, valamint széleskörű kutatást Schlenoff és Decher csoportja végeztek [19,20]. Megfigyelték, hogy az első néhány réteg felépülésében szerepet játszik a hordozó fajtája is, de kb. 5 réteg után már a filmalkotó komponensek tulajdonságai dominálnak. Az eltérő töltésű kolloidok lehetnek akár nanorészecskék [21], polielektrolitok, tenzidek, agyagásványok, így oldatokból, szolokból és szuszpenziókból is alkothatunk a későbbi felhasználás szempontjából kedvező anyagokat. Kotov és munkatársai például grafit-oxid vékonyrétegeket készítettek ezzel a módszerrel [22]. Az LbL technika vitathatatlan előnye univerzialitása [23] és egyszerűsége, nem igényel drága berendezéseket, magas hőmérsékletet, vákuumot, vagy ultratiszta vegyszereket. A képződő vékonyrétegek pedig megfelelő körülmények között viszonylag egységesek, reprodukálhatóak és kisebb mechanikai behatásnak ellenállnak. Az egyes komponensek rétegei között az elektrosztatikus kölcsönhatások dominálnak, de szerepet kaphatnak a van der Waals és kovalens kötések és a hidrofób effektus is.

A legrendezettebb rétegeket az ún. Langmuir mérleg technikával lehet készíteni, mely módszer során a levegő/víz határfelületen az amfipatikus molekulákból vagy nanorészecskékből összefüggő réteget alakítanak ki. A határfelületen elhelyezkedő kolloidokra a tömbfázisú – folyadék belsejében lévő – anyagokkal összehasonlítva a kölcsönhatások térbeli szimmetriája torzul és megjelennek új típusú, a határfelület jelenlétéből fakadó kölcsönhatási formák is (pl. kapilláris típusú). Ezért a klasszikus DLVO-elméleten (elektromos kettősréteg taszítás, diszperziós vonzás) és a hidrofób vonzáson, solvatációs taszításon kívül egyéb kölcsönhatásokkal is számolni kell.

A levegő/folyadék határfelületi réteget úgy lehet létrehozni, hogy egy alkalmas „kádban” (1. ábra) lévő víz felszínén szétterített részecskéket az oldalnyomás szabályozásával

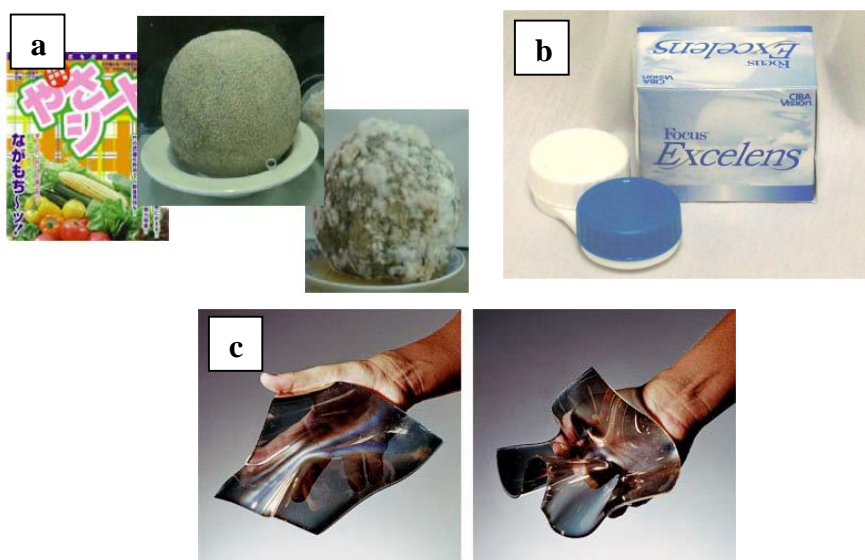
rendezik, majd hordozóra viszik. A molekulás film egy hordozó függőleges irányú mozgásával való rögzítését a szubsztrátumon, a módszer kidolgozóiról megemlékezve, Langmuir-Blodgett technikának nevezzük. A módszerhez szükséges „kádát” és egy Langmuir mérleggel és egy ZnO nanorészecskékből [24] készített filmet szemléltet az alábbi ábra (1. ábra).



1. ábra: A Langmuir mérleg (a) és egy ZnO részecskékből ($d_{\text{átl.}} = 349 \text{ nm}$) felépített Langmuir-Blodgett film (b)

A Langmuir-Blodgett technikával már tetszőleges számú rétegek kiépítése is lehetővé válik. A módszer alkalmazása során a vizsgált molekulák vagy részecskék $\pi^S = \gamma - \gamma_V$ oldalnyomást fejtenek ki a Langmuir-film kereteit adó korlátokra, ahol γ_V a víz, γ pedig a részecskékkal borított vízfelszín felületi feszültsége. A $\pi^S - A$ görbék, azaz a vízfelszíni film oldalnyomását a molekulák rendelkezésére álló terület függvényében mérve megkaphatjuk a kétdimenziós állapotgörbét, vagy izotermát. Az izoterma alakja és karakterisztikus paraméterei az adott rendszerre jellemzőek. A módszerrel kvázi hibamentes vékonyrétegek előállítása válik lehetővé, viszont gyakorlati alkalmazása korlátokba ütközik. A filmpítéshez monodiszperz, megfelelő filitású részecskékre van szükség, a paraméterek beállítása is időigényes, precíz munkát igényel. Bizonyos esetekben a komponensek felületmódosítására is szükség van, vagy másmilyen módszerrel (pl. felületaktív anyagoknak alkalmazásával) a víz felszínére kell juttatni a részecskéket.

Az LbL módszer nem csak laboratóriumi szinten alkalmazható, már néhány, a módszert alkalmazó termék is megjelenik kereskedelmi forgalomban. Elsőként a G. Decher és J.-D. Hong által szabadalmaztatott eljárással készült CIBA-Vision kontaktlencse használt multiréteg bevonatot, melyet a 2002-es ACS nemzeti találkozón mutattak be [25]. Csomagolóanyagként is használják az LbL bevonatokat, kitozán és egy – a bambuszból kivont – enzimből épült bevonat bizonyítottan tovább frissen tartja a zöldségeket, gyümölcsöket azáltal, hogy csökkenti az etilén gáz kibocsátását [26]. Rendkívül érdekes a NanoSonic által előállított (részben a szabadalmon alapuló eljárással készített) fém gumi, mely – mint a neve is jelzi – ötvözi a fémes és a műanyagokra jellemző tulajdonságokat, egyrészt kis modulussal (kb. 10 MPa) és a fémekét megközelítő elektromos vezetőképességgel rendelkezik ($0,1 \Omega/\text{cm}^2$), 160 °C hőmérsékletig ellenáll és fagyasztható [27].



2. ábra: Az LbL módszert alkalmazó, kereskedelmi forgalomban kapható termékek

3. Az atomi erő mikroszkóp alkalmazása a vékonyrétegek vizsgálatában

Az AFM természeténél fogva kiválóan alkalmas vékonyrétegek felületi morfológiájának vizsgálatára, „in situ” akár a vékonyrétegek felépülése is követhető, valamint erő kalibráció segítségével a felületi keménység eloszlásáról is kaphatunk információt. Az általam használt program egyéb statisztikai jellemzők megállapítására (pl. felületi érdesség, borítottság stb.) is alkalmas. Az AFM képek alapján a felület homogenitását, borítottsága is vizsgálható a filmképzési paraméterek, úgymint kiindulási koncentráció, adszorpciós idő, komponensek típusa függvényében. Munkám során a mikroszkópot rétegvastagság meghatározására is használtam, mely során a rétegen karcot ejtve és a film egy részét eltávolítva

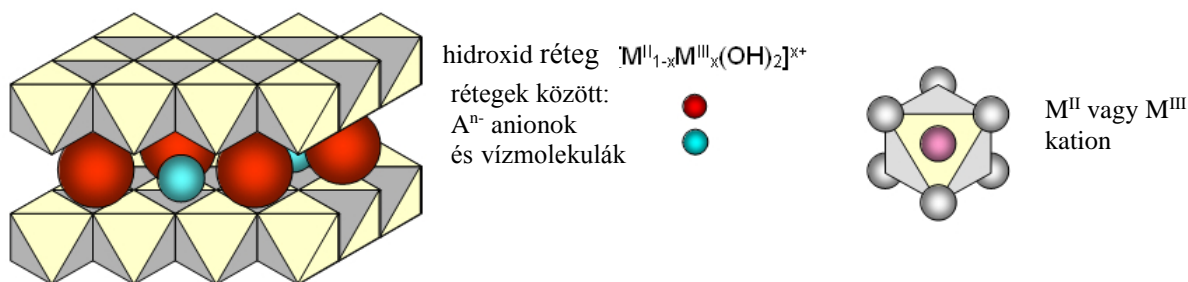
a hordozó és a film határán keletkező lépcső magasságából a rétegvastagság AFM-el meghatározható. A kapott értéket más módszerrel – SPR, QCM, SEM – meghatározott adatokkal is összevettem.

4. A réteges kettős hidroxidok

A réteges kettős hidroxidok az agyagásványokhoz hasonló szerkezetük és tulajdonságaik miatt „anionos agyagásványokként” is ismeretesek [28]. Valójában ez egy olyan vegyületcsalád, melynek alapja az oktaéderes, brucit $\text{Mg}(\text{OH})_3$ kristályszerkezet, de a kétszeresen pozitív iont a rácsban izomorf helyettesíti a M^{3+} kation, így a kettős hidroxid réteg pozitív töltést hordoz. Az oktaéderes rétegek között a töltéssemlegességet anionok, pl. CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- biztosítják, valamint vízmolekulák foglalnak helyet, melyek meghatározzák a rétegek közötti távolságot (d_L) [29]. Ebből a sajátos szerkezetből adódnak az LDH-k olyan jellemző tulajdonságai, mint a változó töltéssűrűség, ionsere-képesség, reaktív rétegeközi tér, duzzadás vízben, stb. [30]. A természetben is megtalálható képviselőjük a $\text{Mg}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ összetételű hidrotalcit. Az LDH-k összegképlete az alábbi képlettel adható meg [31,32]:

$$\left[\left(\text{M}^{2+}_x \text{M}^{3+}_{1-x} \right) (\text{OH})_2 \right]^{x+} \left[\text{Z}^{q-}_{q/x} \cdot n\text{H}_2\text{O} \right] \quad (1)$$

A képletben M^{2+} és M^{3+} a két átmenetifém iont, x a kettő egymáshoz viszonyított arányát, Z az anion fajtáját adja meg, q az anion töltése, míg n a vízmolekulák száma. A két- és három vegyértékű ionok széles skálájával előállítható kettős hidroxid, így a vegyületcsoport igen változatos összetételű. Egyes esetekben négyértékű kationokkal is sikeresen szintetizáltak LDH-t, Velu és társai például Zr^{4+} és Sn^{4+} ionokat építettek be az oktaéderes szerkezetbe [33]. A réteges kettős hidroxidok szerkezetét szemlélteti az alábbi ábra:



3. ábra: A kettős hidroxidok szerkezeti rajza

Hőkezelés hatására az anionok és a rétegek közötti víz eltávozik, ám folyadékban való diszpergálás hatására az eredeti szerkezet visszaalakul. A folyamat jól követhető a porminta XRD vizsgálatával, ahogyan a kalcinálás hatására fokozatosan csökken, majd az újradiszpergálás során hatására megnő a rétegek közötti távolság [34-38].

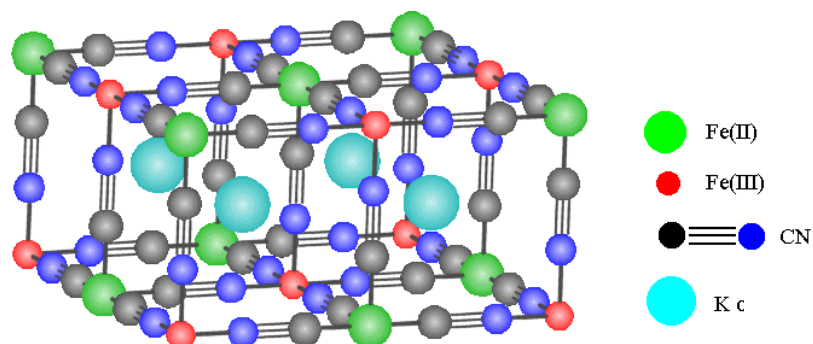
Előállításuk egyszerű és olcsó, ami szintén hozzájárul népszerűségükhöz. Legegyszerűbben fémsókból NaOH-al történő ko-precipitációval állíthatjuk elő. Crepaldi és társai kimutatták, hogy az így előállított minták a technológiai alkalmazás szempontjából értékes tulajdonságokkal bírnak, úgymint nagy kristályossági fok, fajlagos felület és pórusátmérő [39]. Mindamellet a szintézis körülményei az irodalomban igen változatosak, úgymint az előállítás hőmérséklete, ideje, öregítés időtartama. A Zn-Al LDH esetében pl. a hőmérséklet csökkentésével – akár 2 °C-ig – jelentősen csökkenthető a képződő ZnO fázis aránya a kettős hidroxid javára [40]. A szintézis körülményeinek megválasztásában természetesen a fémionok fajtája is szerepet játszik. Az ionok mérete és típusa, az ásvány kémiai, fizikai és krisztallográfiai tulajdonsága, részecskemérete és fajlagos felülete mind függ a választott előállítási módszertől és az alkalmazott ionok arányától [41-46]. Amennyiben a NaOH-dal történő ko-precipitációt választjuk, a lúg lassú adagolásával az oldat hamar túltelítetté válik a OH⁻-ra, ezért a kevert hidroxid képződése (nukleáció) és a részecskék növekedése (aggregáció) folyamatos, így a képződő részecskék méreteloszlása változatos lesz. Kettős hidroxidok képződnek, ha NaOH helyett a gyenge Brönsted bázis (pK_b = 13,8) karbamidot alkalmazunk, a termék ellenben monodiszperz méreteloszlású, mivel a nukleációs lépés elkülönül a részecskénövekedési folyamattól a gyenge bázis, mint hidrolizáló ágens alkalmazása miatt. Constantino és társai ezt a módszert használták fel monodiszperz, 1, 5 és 20 µm-es átmérővel rendelkező hexagonális Mg, Ni és Zn-Al LDH-k előállítására [47]. Az említetteken kívül előállítható kettőshidroxid indukált hidrolízissel, sol-gél módszerrel, hidrotermális, mikrohullámú és ultrahang-kezeléses technikával [37].

A kettős hidroxidok az iparban és az alap kutatásban egyaránt számos alkalmazási lehetőséget nyújtanak, többek között töltőanyagként polimerekben, adszorbensként, ioncserélőként, valamint a gyógyszeripar és kozmetika területén. A gyógyászatban elsősorban savlekötőként közismert, de foszfát megkötésére is kiváló vegyület. Az LDH-t előszeretettel alkalmazzák katalizátorok prekursoraként [48,49], hiszen hőkezelésével könnyen hozzájuthatunk különböző vegyes oxid típusú szilárd katalizátorhoz. Az így nyert katalizátor felhasználható többek között alkénoxidok polimerizációjában, aldehidek és ketonok aldol kondenzációjára, metán vagy szénhidrogén gőz reformálásra, nitrilek hidrolízisében [50,51]. Újabban felmerült az LDH katalizátorként való alkalmazása a „zöld-kémiában” is. Vizsgáltak

LDH-származékokat tartalmazó katalizátorokat légszennyező és üvegházhatású gázokat lebontó anyagként. Az LDH kémiai összetétele környezetbarát és szilárd fázisú mivolta miatt könnyebben szeparálható. Az LDH vékonyrétegeket az utóbbi néhány évben széleskörűen tanulmányozták, köszönhetően ígéretes alkalmazási lehetőségeiknek a katalízis, antikorróziós bevonat, valamint az optikai, elektromos és mágneses eszközök komponenseként [52].

5. Az ún. *Berlini kék*, vagy *poroszkék*

A berlini kék (poroszkék – BK/PB) egy sötétkék színű pigment, melyet más néven – ahogyan Magyarországon is - Berlini kéknek, vagy a festészetben párizsi kékként ismernek. Ez az első szintetikus pigment, vízdoldhatatlan, ezért finom kolloid diszperzióban kell alkalmazni. A BK egy vegyes oxidációs állapotú cianokomplex, amelyben a vas kettes és hármas oxidációs számmal is megtalálható. Ezen sajátja miatt olyan elektrokémiai, fizikai és mágneses tulajdonságokkal rendelkezik, amelyek lehetővé teszik széleskörű felhasználását [53-56]. Megkülönböztetnek „oldható” és „oldhatatlan” BK-et attól függően, hogy tartalmaz-e K^+ -iont, az előbbi a $KFe[Fe(CN)_6]$, az utóbbi a $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ összegképlettel jellemezhető [57].

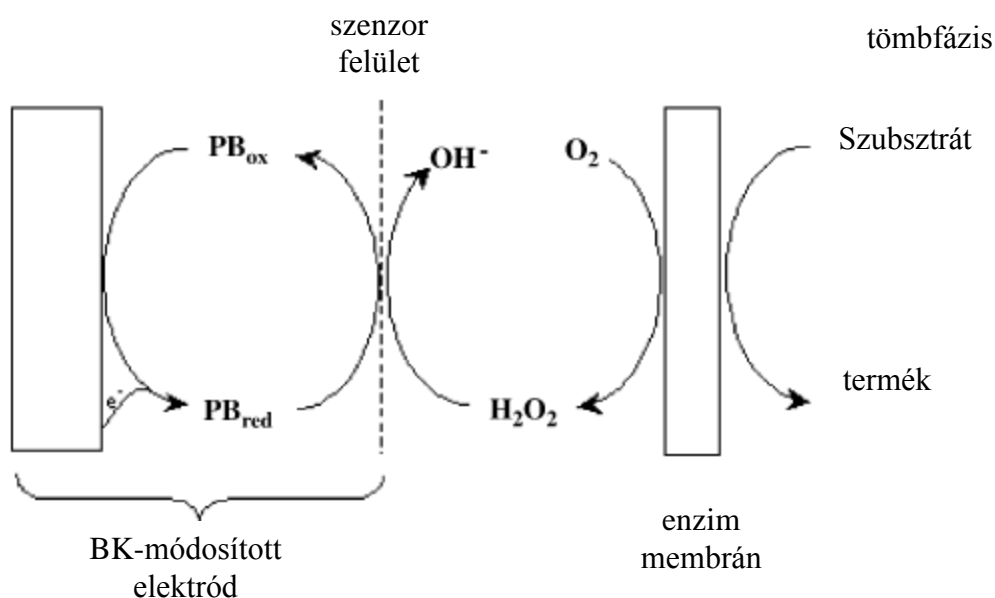


4. ábra: Az „oldható” BK rácsszerkezete

A BK rácsszerkezete lapcentrált köbös (4. ábra), ahol a Fe(II) centrumok szén ligandumokkal koordinálódnak egy oktaédes szerkezetben, a Fe(III) centrumok szintén oktaédes szerkezetben a N-atomokhoz kapcsolódnak. A Fe(II)-C távolság 0,192 nm, míg ugyanez a Fe(III)-N-ra 0,203 nm, a cellaállandó 1,02 nm [58]. A rács közti térben az „oldható” BK esetében K^+ -ionok, az „oldhatatlan” vegyület esetében H_2O -molekulák foglalnak helyet [59]. A BK a vegyes vegyértékű vegyületek prototípusa lett, mintájára ún. BK analógokat is előállítottak több fémion komplex részletes vizsgálatára [60-62].

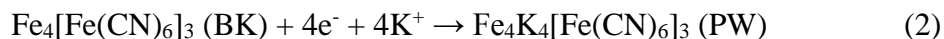
Sajátos szerkezete miatt napjainkban számos közlemény foglalkozik tulajdonságainak és ebből adódó alkalmazásainak lehetőségével. Az eddig ismert legelőnyösebb alacsony potenciálú redox reakciót produkáló vegyület a H_2O_2 érzékelését szolgáló műszerek számára

[63]. A H_2O_2 kimutatása a biokémiai rendszerekben kiemelt fontosságú az enzimek működése szempontjából. Az oxidáz enzimek a szubsztrát oxidálása során úgy térnek vissza eredeti aktív formájukba, hogy a molekuláris oxigénnek átadják elektronokat, így melléktermékként H_2O_2 -ot generálnak. A folyamat során az oxigénfogyás, a H_2O_2 képződés is közvetve információt nyújt az enzim szubsztrát kiindulási mennyiségéről. A BK szenzorként való alkalmazása azért célszerű, mert kis potenciál (830 mV a telített Hg_2Cl_2 elektróddal szemben) mellett redukálja a H_2O_2 -ot, így elkerülhető más elektroaktív anyag oxidációja. A BK szenzor működését az alábbi ábra szemlélteti (5. ábra).

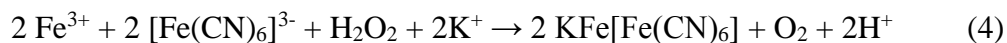


5. ábra: A BK-alapú bioszenzor működési rajza oxidáz enzimmel szemben

BK tipikus hexacianoferrátként jól ismert elektrokatalizátor erre a célra, mivel redukált formája, a poroszfér (PW) képes a H_2O_2 redukálására.



Összetett vegyület, mivel a különböző ionok mennyisége benne változó és részecskemérete érzékeny az előállítás körülményeire. A BK NR alapvetően háromféle módszerrel állíthatóak elő: FeCl_2 és $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ vagy FeCl_3 és $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, illetve FeCl_3 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ és H_2O_2 reakciójával az alábbi egyenlet szerint:



Jól ismert a berlini kék (BK), egy kevert vegyértékű hexacianometallát só érdekes elektro-, fotokémiai, biokémiai és mágneses tulajdonságai miatt. Ezen sajátos tulajdonságok teszik lehetővé a BK-módosított elektródok szenzorként [63-65], vagy elektrokróm kijelző eszközként [66] történő alkalmazását. Néhány közlemény már foglalkozik a BK kedvező tulajdonságainak vizsgálatával, különböző módon – spay-technika, dip-coating, vagy LB módszerrel, vagy SPR technikával létrehozott – vékonyrétegben [67-74].

6. Az arany nanorészecskék

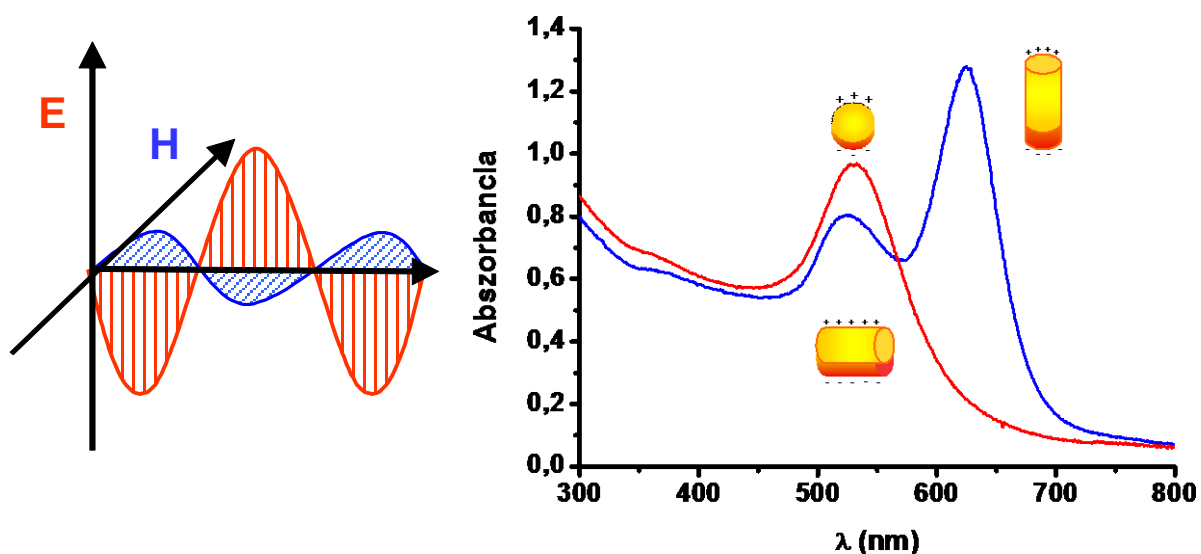
Az úgynevezett „íható arany” már az alkimisták fantáziáját is megmozgatta, de csak évszázadokkal később, az 1850-es években sikerült Michael Faraday-nek arany szolt előállítania. Az arany nanorészecskék (AuNR) előállításához – az arany feloldásával nyert – HAuCl_4 oldatából indulnak ki és szükséges valamilyen redukálószer és a képződő részecskéket stabilizáló ágens. Egyes anyagok, mint például a Na-citrát, önmagukban betöltik mindkét szerepet. Az első reprodukálható módszert monodiszperz Au NR-k előállítására Turkevich fejlesztett ki, arany-kloridból Na-citrát redukálószerrel állított elő arany nanorészecskéket [75]. Az Au^{3+} ion redukciója polielektrolitokkal is megoldható, ~12 nm-es átlagos részecskeméretű szolokat állítottak elő pl. PDDA) [76], és ~25 nm-eseket poly(ethylene-imine) (PEI) jelenlétében [77]. Ezen túlmenően stabil szolokat kapunk egyes savak, mint például aszkorbinsav [78] és 3-tiofénmelonsav [79] jelenlétében is.

A kolloidkémiai szintézis módszereivel közel monodiszperz, gömb alakú részecskék igen változatos mérettartományban előállíthatóak (néhány nm-től egészen néhány 100 nm-ig terjedően). A keletkező részecskék mérete függ a kiindulási Au^{3+} oldat koncentrációjától, Peter P. von Weymarn korábbi, szolképződésre vonatkozó megfigyeléseinek megfelelően. Ezen túlmenően Saraiva és társai kimutatták, hogy a reaktánsok koncentrációja, a citrát hozzáadási sebessége és a reakció hőmérséklete is jelentős hatással van a képződő részecskék méretére [80]. He és társai az arany:citrát arány változtatásával különböző méretű szolokat készítettek [81] és bizonyították a szol színének a részecskemérettel történő változását (6. ábra).



6. ábra: Az Au nanorészecskék színének változása a részecskeméret függvényében

Az Au és az Ag kolloid részecskéi a fénnel sajátos kölcsönhatásba lépnek, elektromágneses sugárzás hatására a szabad vezető elektronok kollektív oszcillációja jön létre, amit plazmon rezonanciának nevezünk. Ezen „plazmonikus” tulajdonság miatt a fényabszorpciós spektrumuk széles elnyelési tartományt mutat. A plazmonikus jelleg további érdekességeket mutat, ha nem gömb alakú részecskéket vizsgálunk (7. ábra). Nanorudak esetében a már két plazmon elnyelési sáv látható, a longitudinális és a transzverzális oszcillációnak köszönhetően. A két csúcs abszorbanca maximumainak és helyeinek aránya is információt hordoz. [82].



7. ábra: A plazmonok kölcsönhatása az elektromágneses hullámmal, és a rezonancia esetén kapott abszorpciós spektrum a kollektív oszcilláció bemutatásával gömbökön és rudakon

A méretükön kívül változatos alakban is előállíthatóak, melyek tudományos szempontból talán a legnagyobb érdeklődést vonzzák az Au nanorudak, mert a rúd alakú nanorészecskéknek plazmon rezonancia hullámhosszuk nagyságrendekkel érzékenyebb az aggregációra. Méretük kismértékű (néhány nm-es) változásával, pl. aggregáció, biomolekulákkal való kölcsönhatás

révén, nagymértékű eltolódás (50-100 nm) történik a plazmon elnyelésük maximum hullámhosszában [83]. Ezért az aminosavakhoz „kötve” kiválóan alkalmasak fehérjék, ill. más biomolekulák konformációváltozásának indikátoraként, ezáltal bioszenzornak is tekinthetőek. Mivel a fényelnyelésük, vagyis a szolok színe a látható tartományba esik, ezért a változás sok esetben szabad szemmel is jól látható [84]. Az arany nanorészecskék egy új, az utóbbi tíz évben észlelt jelenségben is kedvező tulajdonságokat mutatnak. Ha az arany részecskék megfelelően közel kerülnek egymáshoz a két részecske plazmonjai között létrejöhet az ún. plazmon csatolás jelensége. Ha nem két plazmonikus anyag, hanem egy fém és egy fluorofór kerül kölcsönhatásba, akkor alkalmas körülmények között – nanorészecske mérete és alakja, fluorofór-fém távolság, a plazmon elnyelés és az emisszió hullámhossz-tartományának átfedése – az arany és ezüst részecskék képesek a fluoreszkáló anyagok emisszióját növelni. Ez a jelenség az ún. fém által növelt fluoreszcencia (metal-enhanced fluorescence – MEF), melynek segítségével akár nagyságrendekkel is növelhető a fluoreszcencia emisszió intenzitása és, ezáltal könnyebb diagnosztikai lehetőségeket kínál [85].

A kolloid méretű arany részecskék emellett a széles körű katalitikus [86,87], fényelektromos [88], bioszenzor [89,90], biogyógyászati és nanotechnológiai [91] alkalmazhatóságuknak köszönhetően a kutatások érdeklődésének középpontjában állnak. Majzik és társai citráttal redukált és stabilizált vizes közegű Au nanorúd diszperziókat szintetizáltak funkcionális üveg felületen. A nanorészecskék és rudak képződési kinetikáját is tanulmányozták, valamint az Au nanorészecskéken a ciszteinnel és glutationnal történő módosításának hatását tanulmányozták [92].

Az elmúlt évtizedben az orvostudomány fókuszába kerültek az ezüst, majd arany nanorészecskék. Egyszerű kísérletek végezhetőek ugyanis a biomolekulák Au NR-el történő módosításával. Az arany nanorészecskék plazmonikus sajátosságának köszönhetően kivételes lehetőségeket nyújtanak bioszenzorként az orvosdiagnosztikában és az egyre inkább fejlődő nanomedicinában, és számos területen még csak napjainkban kezdik felfedezni előnyös tulajdonságaikat [93]. Inert, nem toxikus tulajdonsága miatt nem okoz problémát orvosbiológiai alkalmazásuk, próbálták őket kontrasztanyagként diagnosztikában, sőt, fototermikus rákgyógyászatban is felhasználni, igen ígéretes eredményekkel [94]. Ez utóbbi esetben a peptidlánccal funkcionális arany nanorészecske szelektíven csak a daganatos sejtekhez kapcsolódik, és mivel a megfelelő méretű, rúd alakú arany nanorészecskék nagyobb hatásfokkal nyelik el a közeli infravörös színek tartományba eső sugarakat, mint a szerves molekulák, így kisebb energiájú infravörös fénnel való kezelés hatására is felmelegednek [95]. A nanorészecskék felmelegedése következtében a daganatsejtek elpusztulnak. Az Au NR-kék a

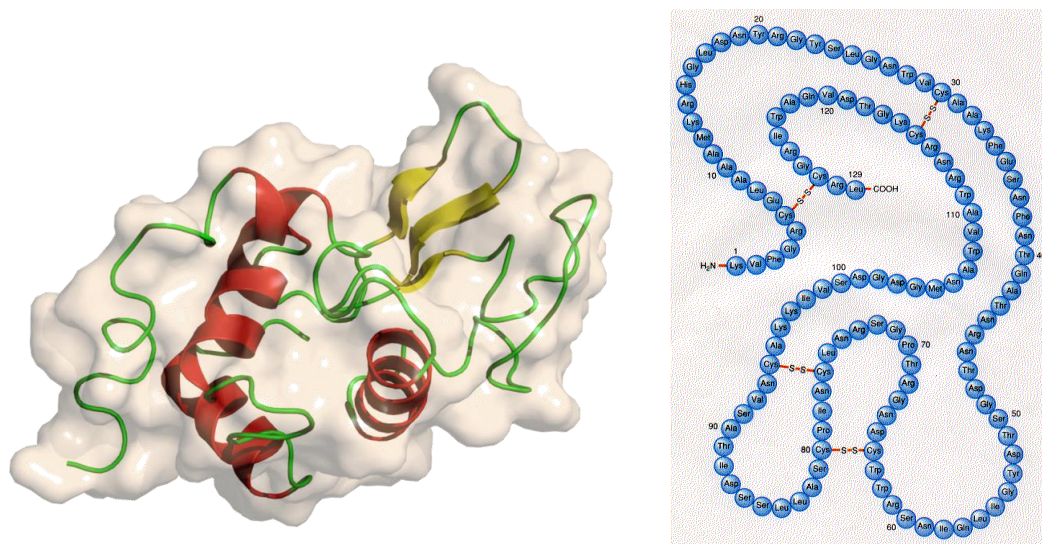
kis mértékű méretváltozásra érzékenyen - akár szabad szemmel láthatóan - színváltozással reagálnak, így ha az Au NR-vel módosított fehérje reakcióba lép egy másikkal, a plazmonikus abszorbancia csúcs eltolódik. Az arany/fehérje filmépítési kísérleteimhez a viszonylag jól ismert szerkezetű lizozimot választottam.

7. A lizozim biokolloid

Lehet, hogy nem gyakori kifejezés napjaink biológiájában, noha rengeteg olyan példát találunk a biológiai rendszerekben, melyeknek legalább az egyik dimenziója a kolloid mérettartományba esik. A molekuláris- és sejtbiológia kolloid mérettartományban lévő objektumokat vizsgál: a proteinek, az RNS, DNS, a kollagén, a cellulóz, mint makromolekulák, szupramolekulás rendeződések mint pl. a membránok és sejtvázszerkezetek, valamint olyan nagyobb objektumok, mint a kisebb sejtek. A proteinek a makromolekulák példái, egyrészt polielektrolit tulajdonságokkal rendelkeznek, kontrakció-expanzió, konformáció változás révén követik a polimerekre vonatkozó törvényszerűségeket [96]. Másrészt a kolloid mérettartományban lévő biomolekulák – a felületük, határfelületi jelenségek miatt – természetesen a nanorészecskékre jellemző tulajdonságokat is mutatják: aggregáció, adszorpció, elektrokinetikai tulajdonságok. A kutatók további kihívásait gazdagítja a „élő” és az általunk szintetizált minták közötti eltérések, mint pl. a biológiában meglévő hierarchikus rend, vagy a biokolloidok funkció és célnak megfelelő önrendeződése, melyet mi a rendszer fizikai-kémiai környezetében való változtatásával próbálunk modellezni, ill. szabályozni.

Doktori munkám során a lizozim modell fehérjét választottam, melynek viszonylag kicsi a mérete és egyszerű a molekulászerkezete, ezért jól használható LbL adszorpciók kísérletezés szempontjából.

A lizozim az N-acetilmuramid glikánhidrolázként ismert enzimatis funkcióval is rendelkező polipeptid. Amellett, hogy képes egyes baktériumok falát roncsolni, fontos szerepet játszik az immunrendszer működésében. Viszonylag kis fehérje, az emlősökben található lizozim 129 aminosavból épül fel, kb. 14,3 kD molekulatömegű. A 8. ábrán látható és az Au NR-vel való kölcsönhatás szempontjából fontos, hogy a lizozim 8 db cisztein aminosavat tartalmaz.



8. ábra: A lizozim térszerkezete és aminosavszekvenciája

Felfedezése Alexander Fleming nevéhez fűződik, tyúktójasfehérjéből mutatta ki, melynek kb. 3,5 %-át adja. Növényekben is előfordul, pl. a tormában és megtalálható emberi nedvekben, mint pl.: könny, nyál, verejték, anyatej, orrváladék, gyomornedv. Porstmann és társai publikálták, hogy a lizozim koncentrációjának változása egyes egészségügyi problémák előjele is lehet [97]. A vérérszérumban és a vizeletben megnövekedett szintje például leukémiára vagy különböző veseproblémákra utal [98,99]. Serra és munkatársai szerint új előjelzője lehet a mellráknak is [100], ezért detektálása új, gyors, olcsó és hatékony bioszenzorokat igényel. A fehérje alapú multiréteges filmek azért is a figyelem központjába kerültek, mert nagy bennük a fehérje sűrűség. Számos fehérje alapú vékonyréteget előállítottak már, pl. a biotin-avidin közismert biospecifikus reakcióján alapulva [101,102], vagy pl. Caruso és Möhward bovin szérum albumin (BSA) és immunoglobulin G (IgG)-t depozitált alternálva polisztirol latex felületén [103]. Az irodalomban az LbL módszerrel többnyire polielektrolitokkal rögzítik a fehérjéket a hordozó felületre [101-105], nagyon kevés tanulmány vizsgálja a fehérjéknek nanorészecskékkel való önrendeződésének lehetőségét [106,107].

III. Felhasznált anyagok

A réteges kettős hidroxidok előállításához a NaOH-dal történő ún. ko-precipitációs eljárást alkalmaztam, alumínium-nitrát nonahidrátból ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) és magnézium-nitrát hexahidrátból ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kiindulva. A rétegek közötti térben a megfelelő NO_3^- mennyiség biztosításához a szintézisnél nátrium-nitrátot (NaNO_3) is használtam. A szintézis során kiforralt kinitrogénezett desztillált vízben oldottam fel a prekursor nitrátokat, melyekhez hozzáadtam a nátrium-nitrátot és lassan csepegtetve kevertetés közben, N_2 gáz-áram adagolása mellett adtam hozzá a lúgot. A pH-ját ellenőriztem, ilyenkor 10-es felett kellett lennie. A szuszpenzió koncentrációja a Mg-, és az Al-sóra nézve 0,2 ill. 0,1 M, a nitrátra 0,1, valamint a lúgra nézve 0,4 M voltak. A kettőshidroxid szuszpenziót ezek után 60 °C-on 5 óra hosszan át kevertettem, majd néhány napon keresztül öregítettem. A szuszpenziót kétszer mostam, centrifugáltam, míg a pH-ja lecsökkent 9-es érték alá. A kész mintát ezután szuszpenzió formájában tároltam felhasználásig.

Az LDH üveg hordozón való rögzítéséhez kötőanyagként PSS (Aldrich $M_w = 70000$) polimert, szintetikus Na-hektoritot (Süd-Chemie AG, Németország), valamint SiO_2 szolt (Du Pont, $d = 15,6 \text{ nm}$) használtam. A vékonyrétegek hordozójaként minden esetben Menzel Superfrost üveglemez (Fischer Sci. Co.) volt, melyet közvetlenül használat előtt alaposan megtisztítottam, krómkénsavba merítettem néhány percre, desztillált vízzel öblítettem, majd N_2 -el szárítottam.

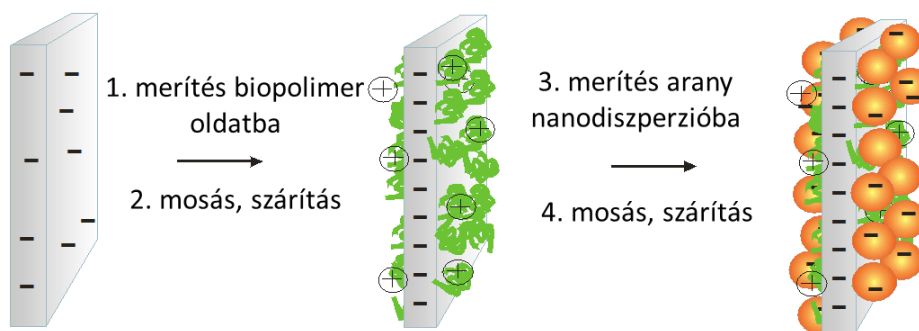
A BK kolloidok szintéziséhez a $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fluka) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Reanal) és $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Reanal) sókon kívül H_2O_2 oldatot használtam (Molar). A diszperzió stabilizáláshoz alkalmazott polimerek az alábbiak voltak: PVA (Reanal, $M_w = 72000$), PVP (Fluka, K-40, $M_w = 40000$), PAH (Aldrich), PDPA (Aldrich, $M_w = 200000-300000$), PEI ($50\text{g}/100 \text{ cm}^3$), PSS (Aldrich $M_w = 70000$). A szenzoros mérésekhez interdigitális mikroszenzor elektródákat (IME) használtam, melyekre különböző módszerekkel építettem fel a nanohibrid rendszereket. Ha egy adott térfogatú cseppet szárítottam a filmre, akkor a bevonat mennyisége ismert, míg az LbL módszer esetében nem, viszont vékony, töredezettség-mentes rétegeket lehet előállítani. Ezeken kívül még ecseteléssel is jutattam szenzort a hordozóra.

Az arany kolloidokat (nanorészecskéket) a Na-citrátot, mint stabilizáló ill. rekukálószerként alkalmazó Turkevich módszerrel állítottam elő. Az HAuCl_4 oldat ($V = 0,4 \text{ cm}^3$, $c = 0,05 \text{ mol/dm}^3$, $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Sigma) és $13,85 \text{ cm}^3$ MQ vizet gyors kevertetés mellett felforraltam, majd Na-citrát ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Aldrich) oldatot adtam hozzá ($V = 5,75 \text{ cm}^3$, $c = 0,034 \text{ mol/dm}^3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) és további 30 percig kevertettem. Az oldat színe változik, mígnem

állandó, borvörös színű szol keletkezik. A filmépítésnél alkalmazott lizozim tojásfehérjéből (Sigma) származott.

IV. Filmépítés LbL módszerrel

Az üveg felülete a felületi –OH-csoportok disszociációja miatt semleges és lúgos pH-n negatív töltésű, így azon pozitív töltésű részecskék a köztük lévő elektrosztatikus kölcsönhatásnak köszönhetően vékony filmet képeznek. Így a felület kifelé ellenkező töltésűvé válik és a negatív részecskékkel következő önrendeződő nanoréteg alakítható ki rajta. Az üvegfelületet tisztítása után a lizozim oldatba merítettem tíz percre, amit desztillált vizes mosás követett a nem elektrosztatikusan kötött komponensek eltávolítása céljából. Ezzel a módszerrel elkerülhető az aggregátumok kialakulása a felületen. Az eredmény az, hogy a lizozim közel ultravékony monoréteget képez a felületen (9. ábra). A pozitív felületi töltésű lizozim-film felülete negatív töltésű részecskék megkötésére képes a köztük lévő coulomb-kölcsönhatásnak köszönhetően, így az AuNR diszperzióba merítve 1 kettősréteg LYZ/Au film kialakítható az üvegfelületen. A merítés időtartama minden film és kolloid rendszer esetében tíz percig tartott, amit kb. fél perces desztillált vizes mosás és N₂-nel történő szárítás követett. Az immerziós technikát és a különböző morfológiájú anyagokból készülő filmet szemlélteti a 9. ábra.



9. ábra: Nanofilmkészítés LbL módszerrel egy biopolimer/nanorészecske diszperzió kölcsönhatás formájában (1 kettősréteg)

V. Kísérleti módszerek

Dinamikus fényszórásmérés

Az LDH szuszpenziók és Au, BK szolok részecskeméret- és elektrokinetikai (ζ -) potenciál meghatározását egy Malvern Zetasizer NanoZs típusú készülékkel végeztem, amely egy 632,8 nm hullámhosszúságú He-Ne lézer fényforrással működik. A részecskeméret meghatározásához négyoldalú, polisztirol küvettát használtam, az LDH és BK rendszereket hígítanom kellett, az Au szolt, lizozim oldatot nem. A ζ -potenciál méréseket egy U alakú kapilláris mintatartóban végeztem.

Áramlási potenciálmérés

A részecskék áramlási potenciálja vizes közegben egy ún. részecske töltés detektorban, a Mütek PCD02 típusú készülékben is meghatározható. A mérés előnye, hogy az analitikai kémiában megszokott módon, titrálásszerűen meghatározható a töltés kompenzációs ekvivalenciapont, ami ebben az esetben a két kolloid rendszer közötti töltéskiegyenlítődést jelenti. A térfogatós titrálás módszerével analóg módon, egy ismert töltésmennyiségű és nagy tisztaságú anionos vagy kationos (pl. felületaktív) anyag segítségével határoztam meg az ismeretlen mennyiségű töltéshordozó kolloid részecske fajlagos töltését, az alábbi képlet szerint:

$$q_1 = \frac{V_2 \cdot 0.01 \cdot c_2 \cdot q_2}{c_1 \cdot V_1 \cdot M_1} \quad (5)$$

Az áramlási potenciál (Ψ) függ mindkét rendszer térfogatától (V), az egyik a készülékbe bemért, a másik a fogyás értékeként kapott térfogat. Az oldatok (szolok, szuszpenziók koncentrációja (c_1 mol/dm³-ben, míg c_2 m/V%-ban) és a tenzid moláris tömege (M) is szerepel az egyenletben, és az ismert töltésmennyiségű anyag töltése (q) mmol/g-ban megadva. A változó felületi töltésű diszpergált részecskék és oldatok töltését a következő körülmények között határoztam meg: SiO₂ szol pH = 7,8, az AuNR diszperzió és a lizozim oldat pH-ját 6,2-es pH értékre állítottam be. A diszperziók hozzáadott só nem tartalmaztak, így minimalizálva az ionerősség hatását.

UV-látható spektroszkópia

A nanofilmelek, és az azt alkotó komponensek abszorpciós tulajdonságainak meghatározására Uvikon 930-as típusú (Kontron Instruments) kétutas spektrofotométert

használtam. A vékonyrétegek épülése során a hordozó fényelnyelését (A) a spektrumokból utólagos kivonással korrigáltam.

N₂-gáz adszorpció-deszorpció

Az nitrogén adszorpciós izotermák meghatározását, valamint a fajlagos felület számítását a Micromeritics cég Gemini 2375 típusú automata gázadszorpciós készülékével végeztük. A mintákat a mérőcsőben maximum 60 °C-on (a termikus degradáció elkerülése miatt), 10^{-2} Torr vákuumban néhány órán át előkezeltük. A nitrogénadszorpciós és -deszorpciós izotermákat 77 K hőmérsékleten határoztuk meg. Az adszorpciós izotermák pontjaiból számította a program a BET-felületet (a^S_{BET}).

Termoanalitikai vizsgálatok

A termoanalitikai méréseket egyrészről egy Derivatograph Q-1500-D típusú műszerrel (MOM, Magyarország) valamint egy Mettler Toledo TGA/SDTA 851e típusú készülékkel végeztem. A szobahőmérsékletről 1000 °C-ig fűtöttem 5 °C/perc felfűtési sebességgel, referenciaként tömegálló Al₂O₃-ot használtam.

Röntgendiffrakciós vizsgálatok

A röntgendiffrakciós (XRD) méréseket egy Philips PW 1820-as generátorra rögzített goniométerrel végeztem, $\lambda = 0,154$ nm hullámhosszúságú CuK α sugárzás alkalmazásával (40 kV, 30 mA). A bázislap-távolságokat az elsőrendű reflexiókból a Bragg-egyenlet alapján határoztam meg, $\lambda = 2d \cdot \sin \Theta$, ahol d a rácssíkok közötti távolság és β a röntgensugár és a diffraktáló sík által bezárt szög. Scherrer-egyenlet segítségével lehet kiszámolni: $D = k\lambda/\beta \cdot \cos \Theta$, ahol D az átlagos kristályos részecskeméret, $k = 1,0$, β a korrigált vonalszélesség.

Infravörös spektroszkópiai mérések

A fehérje konformációjának változását a LYZ/Au nanofilmekben egy Biorad FTS60A típusú ATR-el feltétellel felszerelt FT-IR készülékkel végeztem. A spektrumokat 256 scan átlagolásával, 400-4000 cm⁻¹ hullámszám tartományban 4 cm⁻¹ felbontással vettem fel.

Transzmissziós elektronmikroszkópia

Az elektronmikroszkópos vizsgálatokat a 100 kV-os gyorsítófeszültségű Philips CM-10 típusú elektronmikroszkóppal végeztem az SZTE Általános Orvosi Karának Patológiai Intézetében. Az LDH minták esetében híg vizes szuszpenziót használtam, míg a szolokból hígítás nélkül cseppentettem egy Formwar réteggel bevont réz mintatartóra. Az átlagos részecskeátmérőt és méreteloszlást az UTHSCSA Image Tool 2.00 programmal határoztam meg.

Pásztázó elektronmikroszkópia

A SEM felvételeket az Alkalmazott és Környezetkémiai Tanszékén a Hitachi S-4700 gyártmányú, hidegemissziós katóddal működő valamint egy FEI Helios Nanolab 600 Dualbeam (FIB-SEM) készülékkel készítettem. A mérések során 10 keV kiinduló gyorsítófeszültséggel másodlagos elektron detektort használtam.

Atomerő mikroszkópia

Az elkészült filmeket morfológiai szempontból Atomi Erő Mikroszkóp (AFM) segítségével jellemeztem. Az AFM-képek Nanoscope III. típusú Digital Instruments (USA) szkenerrel készültek, melynek piezo kristálya x és y irányban 12,5 μm , z irányban 3 μm mozgásra képes. Az AFM-képek készítésére a mintáim vizsgálatához alkalmasabb tapping (kalapáló) üzemmódot választottam, ebben az esetben a mintákat a tú kisebb átlagos erővel terheli. Az alkalmazott szilícium tű egy Veeco Nanoprobe Tips RTESP modell volt (125 μm tűhossz, 300 kHz frekvencia, 40 N/m rugóállandó). A felületi érdesség (*RMS*) adatokat a mikroszkóp kezelő és kiértékelő V512r5 program segítségével határoztam meg az alábbi képlet alapján:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{\text{átl.}})^2}{N}}, \quad (6)$$

ahol Z_i az i -edik pont magassága, $Z_{\text{átl.}}$ az átlagmagasság és N a mérhető pontok száma.

Szenzorikai mérések

A szenzorként történő alkalmazás teszteléséhez interdigitális mikroszenzor elektródákat (IME) használtam, melyek elektromos vezetőképességét, illetve ellenállását Keithley 2400

Series Source Meter készülékkel vizsgáltam 0,1-2 V egyenáramú feszültség tartományban. A legkisebb detektálható koncentrációt (LOD) az alábbi egyenlet alapján határoztam meg:

$$x_{LOD} = 2x_C = \frac{2ts_y}{nt^2s_y^2 - Dr^2} \left(ts_y \sum x_i - \sqrt{\frac{D^2r^2}{k} + Dr^2 \sum x_i^2 - n \frac{D}{k} t^2 s_y^2 - Dt^2 s_y^2} \right) \quad (7)$$

ahol s_y a mért jel (áramerősség - mV) bizonytalansága x_i a koncentráció, x_C a bizonytalanságnál nagyobb koncentráció, t az egypróbas t -függvény, n a mérési pontok száma, D a determináns, r az érzékenység, k a párhuzamos mérések száma [108].

Kvarckristály mikromérleg mérések

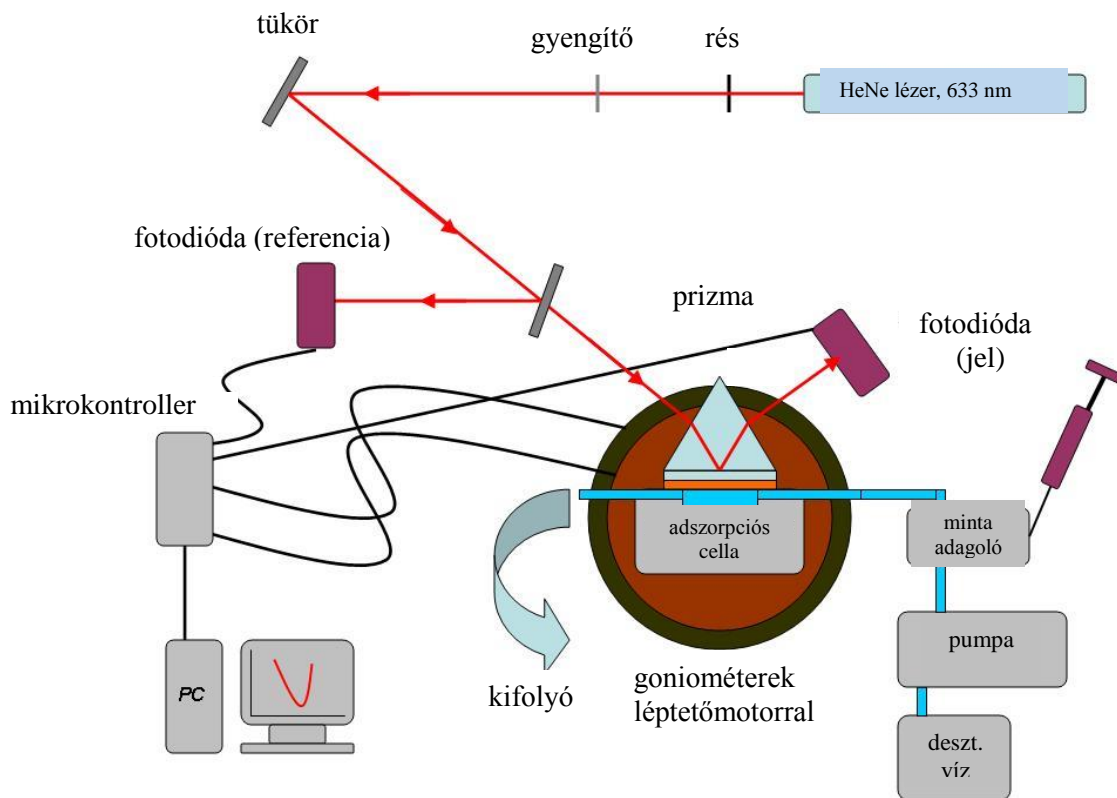
A vékonyrétegek épülése és gőzadszorpciós tulajdonsága is nagy pontossággal követhető QCM segítségével. QCM méréseimet egy Stanford Research System 200 típusú készülékkel végeztem, statikus rendszerben. Az állandó 5 MHz frekvenciájú kvarckristály felületét króm-arany réteg borítja, egy mérőfejben nyugszik, mely az oszcillátoron keresztül csatlakozik a detektorhoz. A mért frekvenciértékek és a kristályra adszorbeált tömeg közötti összefüggés a Sauerbrey-egyenlet adja meg,

$$\Delta F = -C_f \cdot \Delta m, \quad (8)$$

ahol ΔF a tiszta, és a mérendő anyagra jellemző frekvenciaértékek különbsége, C_f a kristályra jellemző érzékenységi faktor, ami 56,6 Hz·cm²/mg szobahőmérsékleten, így az adszorbeált tömeget (Δm) µg/cm²-ben kapjuk meg. QCM méréseimet egy Stanford Research System 200 típusú készülékkel végeztem, 5 MHz frekvenciájú kristállyal, statikus rendszerben.

Felületi plazmon rezonancia spektroszkópia

Az SPR méréseket a QCM mérésekhez hasonlóan a filmpülés követésére használtam arannyal borított üveg hordozón (SPRgold™ hordozó, Gentel Biosciences). Az Oriel-goniométerrel felszerelt házi készítésű készülék sematikus rajza az alábbi ábrán látható (10. ábra).



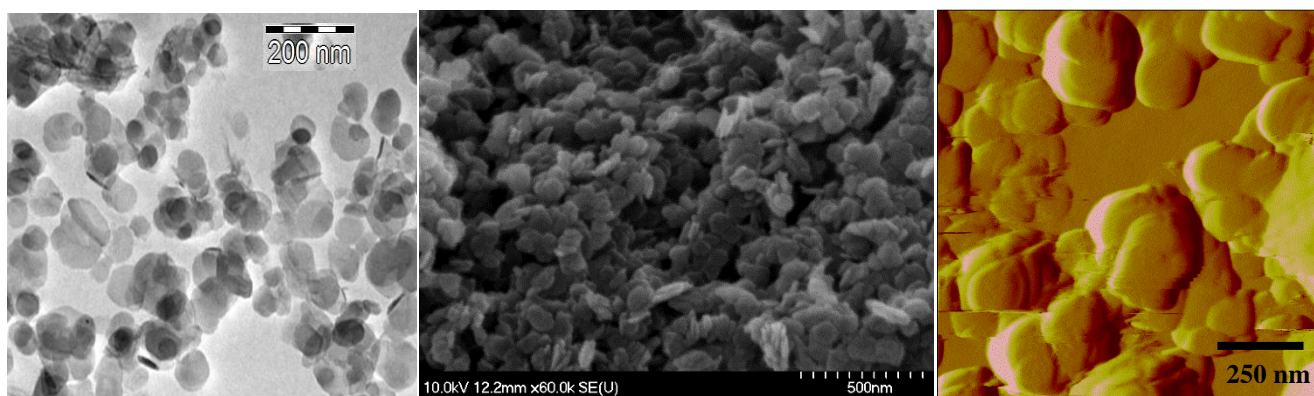
10. ábra: A kísérletek során használt SPR felépítése [109]

VI. Eredmények és értékelésük

1. A kettős hidroxid alapú vékonyrétegek

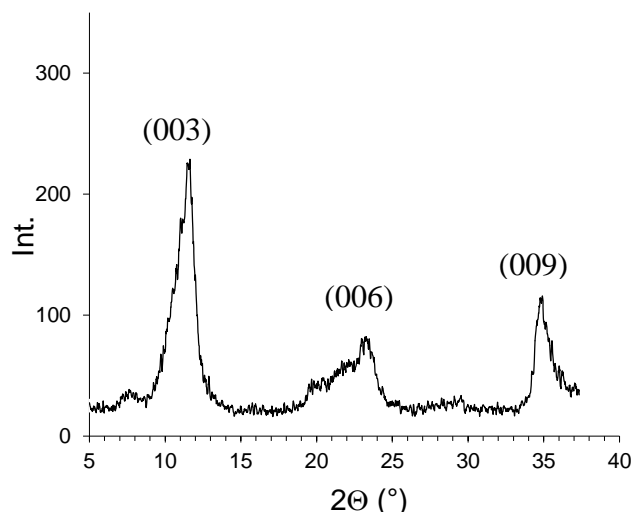
1.1. A filmalkotó komponensek jellemzése (tömbfázisú tulajdonságok)

A filmalkotó komponensek morfológiai jellemzését különböző mikroszkópos technikákkal jellemeztem. A koprecipitációs eljárással készült kettős hidroxidról készült TEM, SEM és AFM felvételek egyaránt azt igazolják, hogy korongszerű lamellák képződnek (11. ábra). A közel hexagonális szerkezetű korongok jól megfigyelhetők a TEM képeken, méretük 40-180 nm között változik, helyenként aggregátumok is felfedezhetők. Az AFM kép alapján jól látható az összetapadt lamellacsomagok megjelenése.



11. ábra: A 2:1 Mg-Al LDH lamellák TEM, SEM és AFM képe

A kettős hidroxid réteges szerkezetét XRD vizsgálattal ellenőriztem. A 11. ábrán jól látható, hogy az általam előállított minta esetében is megjelennek a kettős hidroxidra jellemző Bragg-reflexiók, a (0 0 3) és annak felharmonikusai, a rétegek Bragg egyenlet alapján meghatározott bázislaptávolsága 0,76 nm. A réteges szerkezet jelenlétét igazoló csúcsok mellett 7,2 és 20,1 $2\theta^\circ$ szögeknél megjelenő kis intenzitású, nem beazonosított reflexiók is láthatóak a diffraktogramon.



12. ábra: A 2:1 Mg-Al LDH porminta röntgendiffraktogramja

A vékonyrétegeket alkotó komponensek jellemzésénél kiemelten fontos a töltésviszonyok (előjel/nagyság/fajlagos mennyiség) ismerete, hiszen az LbL módszer alapja – a rétegek épülése szempontjából természetesen nem elhanyagolható van der Waals és H-hidas kölcsönhatások mellett – az alternáló rétegek közötti elektrosztatikus vonzó kölcsönhatás. A filmalkotó komponensekre saját pH értékükön vizes diszperzióban mért ζ -potenciál, valamint TEM és DLS alapján meghatározott átlagos részecskeméret adatokat összegzi az 1. táblázat.

1. Táblázat: Az LDH, PSS, hektorit és SiO₂ ζ -potenciál és részecskeméret adatai

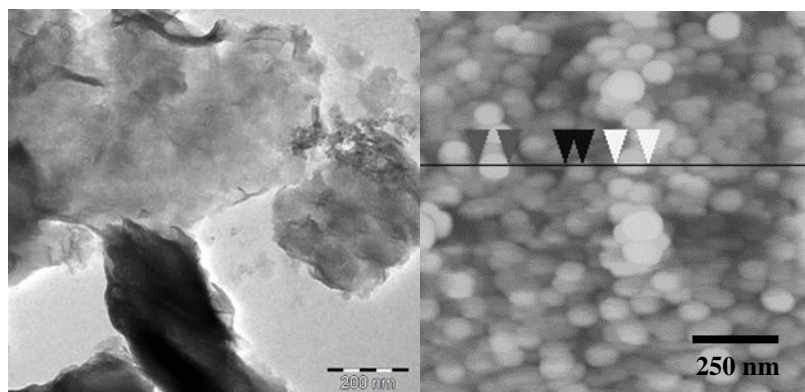
anyag (koncentráció)	ζ -potenciál (mV)	d _{átlag} /TEM (nm)	d _{átlag} /DLS* (nm)	pH
LDH (0,5 %)	15,4	112	160	8,3
PSS (0,25 %)	-32	-**	5	7,1
hektorit (0,25 %)	-20	-**	180	8,1
SiO ₂ (0,25 %)	-38	48	56	7,8

* a táblázatban a szám szerinti átlag értékeket tüntettem fel

** adódóan nem meghatározható adatok

A kötőanyagokat is jellemeztem morfológiai szempontból. A hektoritról, ill. a SiO₂ szóról készített TEM, AFM felvételeken jól látható a rétegszilikátra jellemző vékony rétegstruktúra, több-kevesebb réteg összetapadásával, helyenként a szélek felpöndörödése is megfigyelhető. A

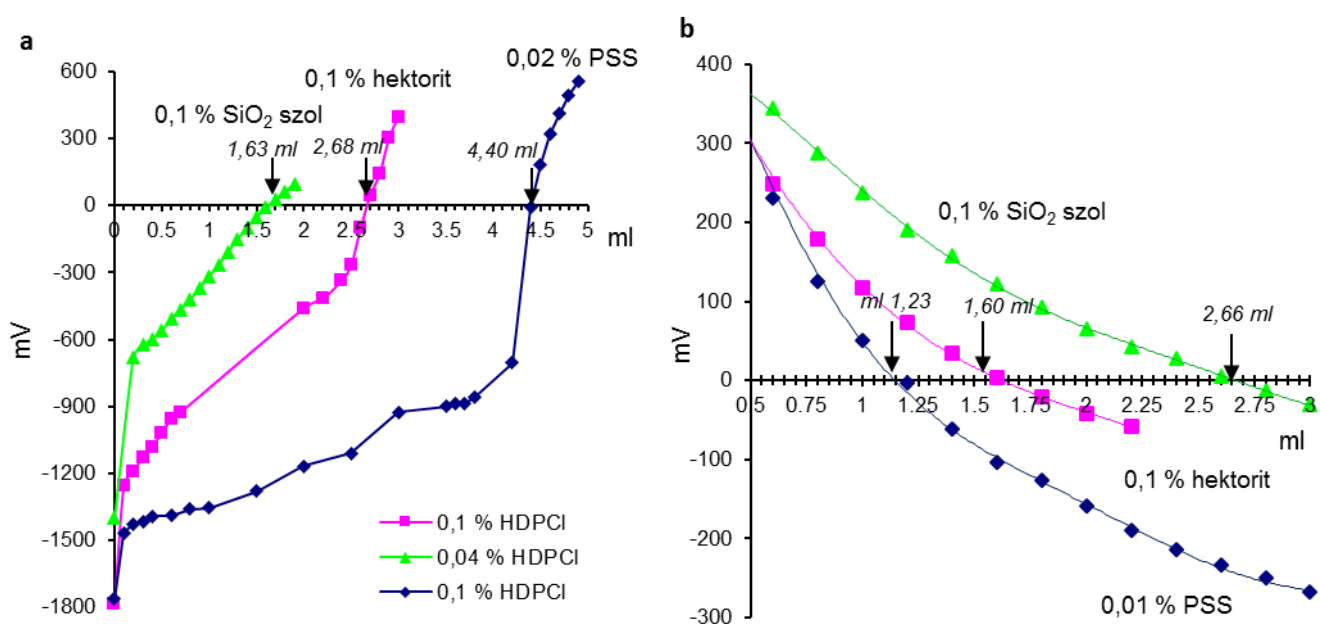
szol esetében a gömb alakú morfológia monodiszperz méreteloszlású részecskéket tartalmaz (13. ábra). A TEM felvételek alapján a SiO₂ NR-ék átmérője $48,2 \pm 5,6$ nm.



13. ábra: a Na-hektorit hordozóra cseppentett TEM és a SiO₂ AFM felvétele

A vékonyrétegek felépítése szempontjából a filmalkotó komponensek egymáshoz viszonyított töltésének ismerete a fontos, mivel az önszerveződés során a folyadékfázisban a felületi töltések döntő szerepet játszanak. Ezért a rétegek felépítéséhez szükséges kolloidok jellemzéséhez részecsketöltés meghatározó készülékkel (PCD detektor) vizes közegben áramlási potenciált határoztam meg.

A filmkészítést megelőzően a filmet alkotó komponensek diszpergált, ill. oldatfázisban meghatározható jellemzői közül töltésviszonyait is ellenőriztem. Optimalizáltam azt, hogy a filmépítésnél már megfelelő koncentrációkkal és töltésarányokkal dolgozzam. Az 1 m/V%-os LDH szuszpenziót a 0,01 m/V%-os polielektrolittal való titrálása során az alábbi töltéstitrálási görbéket kaptam (14. ábra).



14.a,b ábra: A PSS oldat, a hektorit és SiO₂ szol töltéstírlása HDPCI oldattal (a), az 1 m/V%-os LDH szuszpenzió töltéstírlása PSS-el, hektorittal és SiO₂ szollal (b)

A töltéskompenzációra vonatkozó ekvivalenciapontból ($\Psi = 0$ mV) az 5. egyenletnek megfelelően kiszámítottam az LDH-nak a PSS polielektrolit számára hozzáférhető fajlagos töltését, ami $8 \cdot 10^{-3}$ mmol/g LDH-nak adódott. A kapott érték nagyságrendekkel kisebb, mint ami egy LDH-ra jellemző, részben a lamellák összetapadása, másrészt a karbonátionok jelenléte miatt, ugyanis a CO₂ a rétegek közötti térből nem zárható ki teljes mértékben. A töltéstírlások 0-pontjából (c.e.p. – töltésszemleges állapot /charge at equivalence point/) számolt fajlagos töltésértékeket foglalja össze az alábbi táblázat (1. táblázat). A táblázatból látható egyrészt, hogy a polimerre és a hektoritra mért adatok jó egyezést mutatnak a polimerre számolt, valamint az ismert ioncsere-kapacitás értékekkel [110,111]. Az LDH-ra, a különböző komponensekkel szembeni tírlások során hasonló értékeket kaptam, ami a módszer kiváló alkalmazhatóságát mutatja. Az adatokból az is kiderült, hogy a „valós”, hozzáférhető, PCD tírlások alapján meghatározott fajlagos töltésértékekkel realisabb adatokat kaptam, mint ha egyszerűen az ioncsere-kapacitás (maximum 2,8 mmol/g [112]) értékek alapján terveztem volna meg a filmpéítéshez ideális koncentrációviszonyokat.

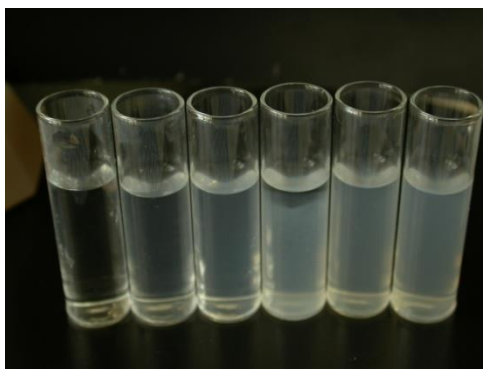
2. Táblázat: Az LDH, PSS, hektorit, SiO₂ tenziddel, és egymással szembeni töltéstitrálásának eredményei

titrálás kationos felületaktív anyaggal (HDPCl)		
negatív töltésű anyag	c.e.p.* (g _{HDPCl} /g)	fajlagos töltés (mmol/g)
PSS	1,71	4,75
hektorit	0,18	0,5
SiO ₂	0,11	0,3

Az LDH szuszpenzió titrálása PSS-el/hektorittal/SiO ₂ -al		
negatív töltésű anyag	c.e.p.* (g _{LDH} /g)	LDH fajlagos töltés (mmol/g)**
PSS	153,8	$7,82 \cdot 10^{-3}$
hektorit	62,5	$8,00 \cdot 10^{-3}$
SiO ₂	37,6	$7,98 \cdot 10^{-3}$

** a negatív felületi töltésű kötőanyagokkal szemben meghatározott értékek

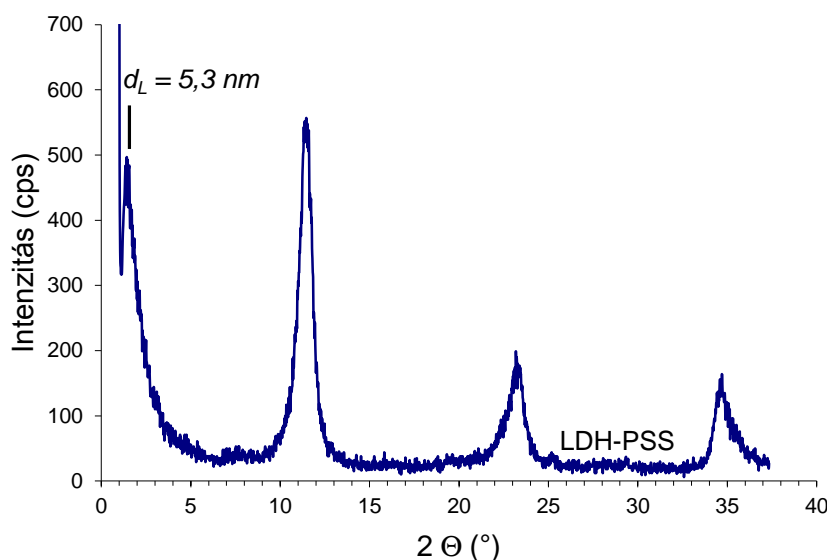
Ha a töltésviszonyok ismeretében ekvivalens mennyiségű SiO₂ szolt és kationos HDPCl felületaktív anyagot mérünk össze, az ellentétes töltésviszonyok miatt koaguláció figyelhető meg (15. ábra). A mérési sorozat alapján megállapítható, hogy a kationos tenzid hidrofóbizálja a SiO₂ felületét és a hidrofób felület a rossz nedvesedés miatt a diszperzió koagulálását eredményezi.



15. ábra: A SiO₂ szol koaguláltatása különböző koncentrációjú HDPCl oldattal

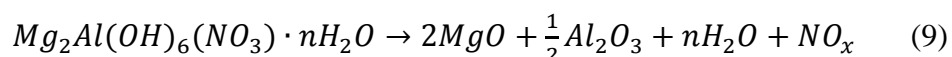
A kettős hidroxidot hasonló módon koaguláltattam a PSS negatív töltésű polielektrolittal, az ily módon nyert aggregált kompozit szemlélteti a vékonyréteg-készítés során kialakuló interkalált tömbfázisú szerkezetet, melynek vizsgálatával pontosabb képet kaphatok a filmpítés során előforduló kölcsönhatásokról. A kompozitot centrifugáltam, szárítottam, majd XRD (16. ábra)

és TG mérésekkel (17. ábra) ellenőriztem. A Bragg-diffrakciós csúcsokból meghatároztam a rétegek közötti távolságot mind a referenciának számító „tisztá” LDH, mind a kompozit esetében. Az utóbbinál meghatározott $d_L = 5,3$ nm bizonyítja a PSS polimer LDH rétegek közötti interkalációját, míg az eredeti LDH esetében csak a kettőshidroxidra jellemző reflexiók jelennek meg (12. ábra).



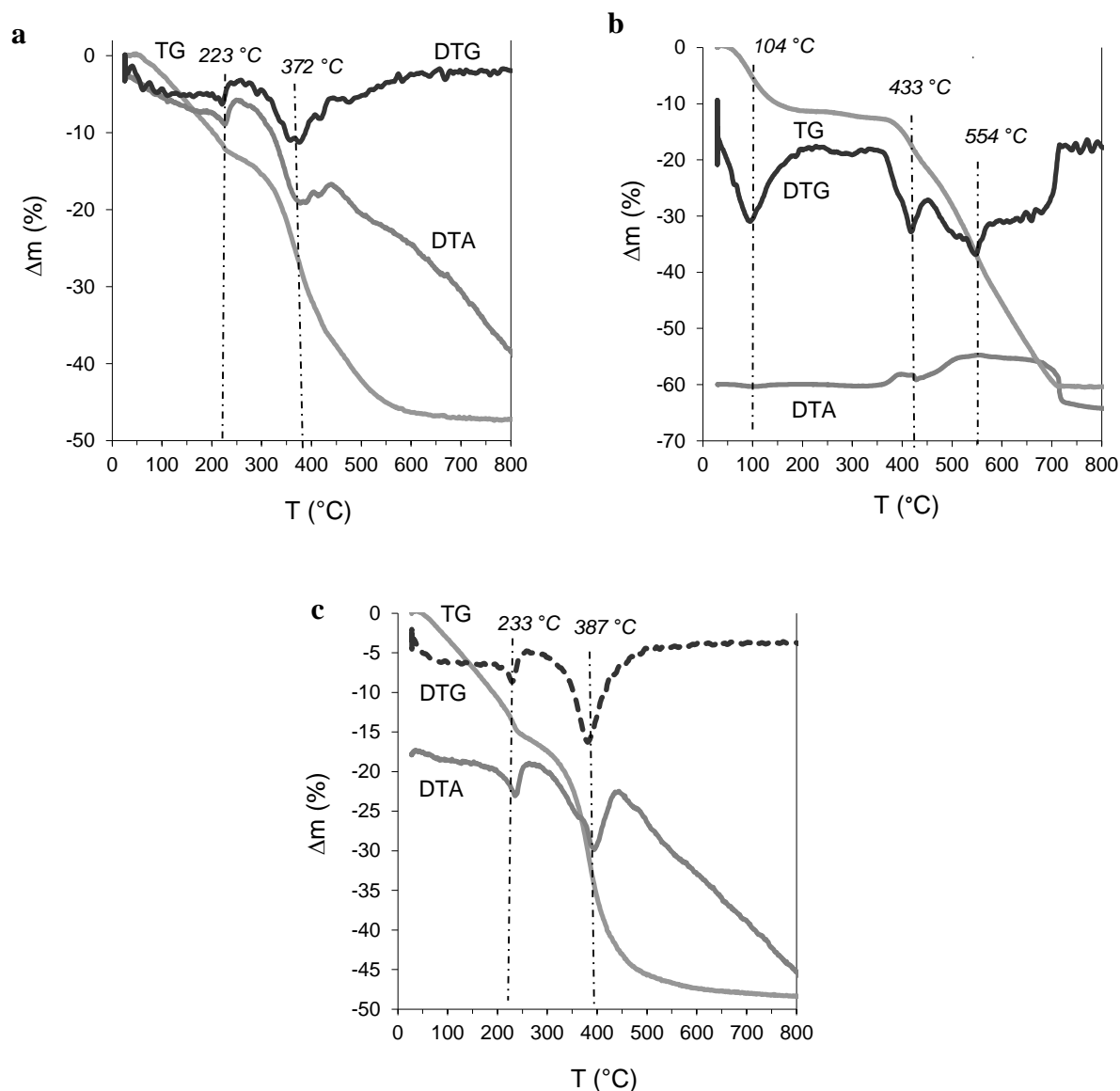
16. ábra: A LDH/PSS kompozit ($m_{LDH}/m_{PSS} = 1:0,0001$) porminta röntgendiffraktogramja

A termogravimetriás mérések segítségével megállapítható a kettőshidroxid \rightarrow kettősoxid átalakulás hőmérséklettartománya. A különböző szakaszok elkülönítését az első derivált (DTG) görbék alapján végeztem. A 2:1 Mg-Al LDH bomlása megközelítőleg az alábbi egyenlet szerint:



Az LDH hőmérséklet hatására történő bomlásának első lépése a felületen adszorbeált vízmolekulák távozása maximum 100-150 °C-on. Ezt követi a szerkezeti víz veszteség és a rétegek között anionok (ez esetben nitrát), és - a lúg karbonátosodásából a kettőshidroxidba kerülő - karbonátionok távozásából következő tömegvesztés. Ennek eredményeképpen a MgAl-LDH esetében a megfelelő oxidok, nitrogén-oxidok és CO₂ és víz távozik a minta hevítése során. A szerkezeti vízvesztés a lamellás szerkezet összeomlásához vezet, mely azonban későbbi rehidratáció során helyreállítható [38]. A légszáraz LDH minta DTA görbéjén két endoterm csúcs figyelhető meg a 220-223 °C és a 223-372 °C-kal jellemezhető hőmérséklettartományokban. Az LDH esetében az első szakaszban történő vízvesztés 15,0 m%. Az oktaéderez szerkezetben lévő OH-csoportok deszorpciójára jellemző, valamint a rétegek

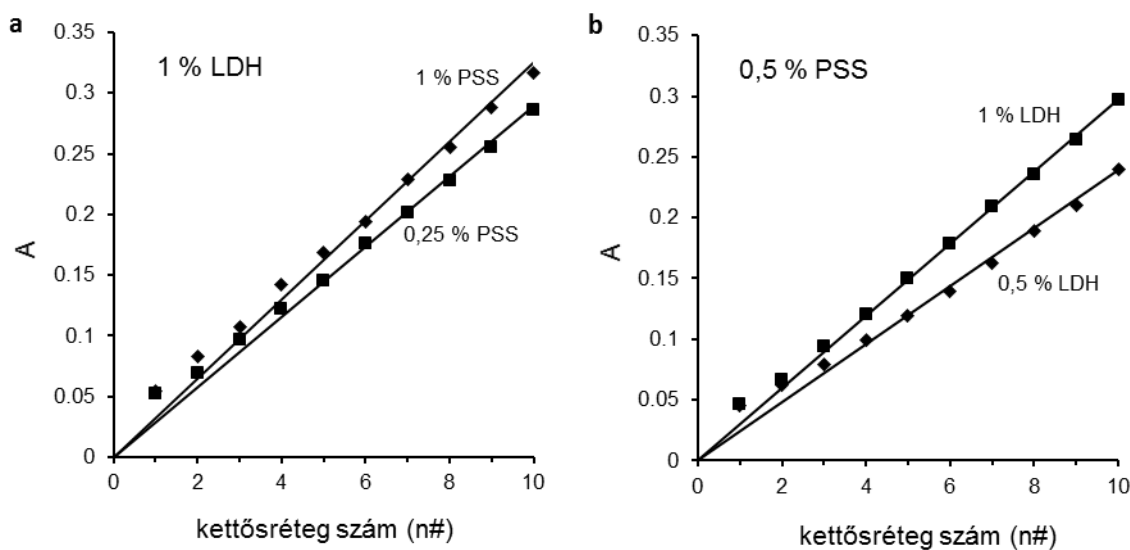
közötti nitrátionokból távozó nitrogén-oxidok és további dehidroxileződésének tulajdonítható szakaszban 34,2 m% a tömegveszteség, míg a CO₂ távozásának köszönhető további 13,1 %. A PSS görbéje három jól elkülönült szakaszra bontható, ez első a víz távozása ~ 100 °C hőmérsékleten, míg ≥ 433 °C-on figyelhető meg. Az elnyúlt exoterm csúcs a szervesanyag-tartalom elégetésére utal 554 °C-on. Az LDH/PSS kompozit esetében a két csúcs eltolódik magasabb hőmérsékletre, a két komponens közötti kölcsönhatás, a polimer interkalációja miatt.



17.a,b,c ábra: Az LDH (a), PSS (b) és az LDH-PSS (c) termogravimetriás görbéi

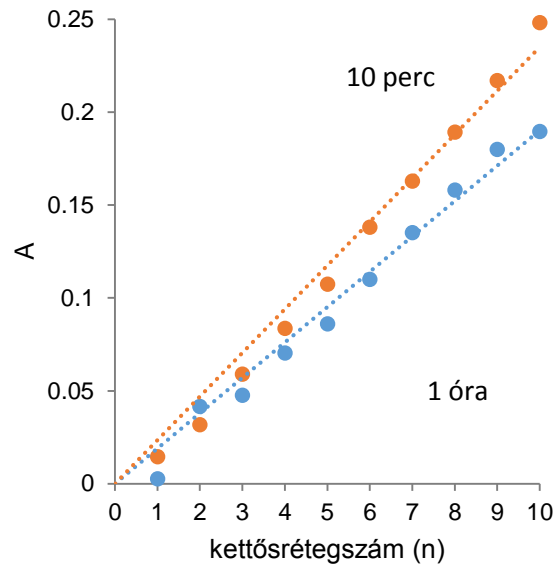
1.2. LDH-PSS vékonyrétegek

Az LDH/PSS vékonyrétegeket több, különböző koncentrációjú LDH szuszpenzióból, ill. polimer oldatból kiindulva készítettem. A kettős hidroxid koncentrációja 0,5 és 1 m/V%, a PSS-é 0,25, 0,5 és 1 m/V% volt, melyekből a filmalkotó két komponens koncentrációjából (c) és fajlagos töltéséből (q) az alábbi egyenlet alapján $Q = m_1 \cdot q_1 / m_2 \cdot q_2$ számított töltésarányát $Q_{\text{PSS}}/Q_{\text{LDH}} = 300\text{-}500$ tartományban változtattam.



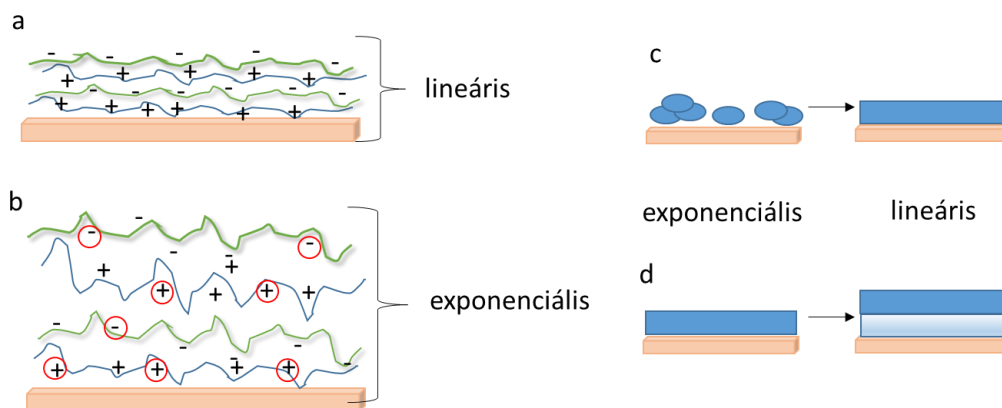
18.a,b ábra: Az LDH/PSS rétegek abszorbanciájának változása a rétegszámmal

A spektrofotometriás mérések során a mért $\lambda = 190 - 900$ nm hullámhossztartományból a $\lambda = 400$ nm-en lévő értékeket ábrázoltam a rétegről rétegre történő felépülés vizsgálatára. Az LDH/PSS vékonyrétegek épülését a fenti ábrák szemléltetik (18.a.b. ábra).



18.c ábra: Az LDH/PSS vékonyrétegek épülésének spektrofotometriás követése különböző depozíciós időnél

Az ábrák jól szemléltetik, hogy a vékonyrétegek épülése az első néhány réteg kialakulásától eltekintve ($n \geq 3$ esetében) lineárisan változik a rétegszám függvényében, valamint nagyobb koncentrációjú kiindulási anyagokból vastagabb rétegek képződtek. A lineáris filmépülés háttérét polielektrolit multirétegek esetében Klitzing és társai tárgyalták részletesen [113]. Elsősorban olyan nagy töltéssűrűségű polielektrolitok esetében figyelték meg, ahol a rétegek között erős polikation-polianion komplex képződik és a makromolekula gombolyag expandált, ezáltal lehetővé téve a teljes töltéssemlegesítést az ellentétes töltésű rétegek között (19.a ábra). A gombolyagon belüli kiegyenlített töltések közötti taszító hatás a polielektrolit kevésbé expandált konformációját eredményezi, ami miatt az abszorbancia-rétegszám függvény növekménye, a filmépülési konstans (K_{LBL} – az egyenes meredeksége) nagyobb mértékben növekszik, exponenciális jelleget követ (18.b ábra).



19.a,b,c,d ábra: A lineáris (a,c) és az exponenciális (b,d) rétegépülés mechanizmusa

Lehetséges azonban, hogy az első rétegekben az egyik komponens eloszlása nem egyenletes a felületen, szigetek képződnek, melyeket rétegről rétegre a polielektrolit fokozatosan elsimít, ezáltal a kezdeti exponenciális szakasz lineárisra változik [113]. Ez a jelenség a hordozó hatásként is ismert, az első néhány réteg – azaz a szilárd/folyadék határfelület - szerkezete eltér a további (tömbi) rétegek szerkezetétől (19. c,d ábra). Az LDH/PSS rendszerek esetében is megfigyelhető a hordozó hatása a töltésviszonyoktól függetlenül az általam alkalmazott koncentrációtartományban. Vizsgáltam a bemeztési idő hatását is a filmpítésre, melynek 10 percről egy órára történő növelése nem vezetett vastagabb rétegek képződéséhez, a 10 perc elegendő a lamellák állandó felületi borítottságának kialakulásához, vagyis a töltéskompenzációhoz. A keletkező filmek vastagságát viszont jelentős mértékben befolyásolja az LDH kiindulási koncentrációja, a nagyobb töménységű szuszpenzió több összetapadt lamellacsomagot eredményez, ami növeli a rétegek fényelnyelését. Ebben az esetben a töltésarány változása kisebb hatással van a filmvastagságra. A filmvastagságot első közelítésben spektrofotometriás mérések alapján számoltam egy kalibrációs egyenes meredekségének segítségével, amelyben a különböző koncentrációjú szuszpenziókra megmért A adatokat ábrázoltam adott hullámhossz értéknél. Ha feltételezzük, hogy a küvetában lévő diszperzió részecske anyag tartalma mind a küvetta falán van egy filmet képezve, akkor az A-koncentráció görbe megad egy olyan kalibrációt is, mely a vékonyrétegre vonatkozik, mg/cm^2 felületi koncentráció – azaz borítottság (c^S) – egységgel, amennyiben a küvetta élhosszúsága 1 cm. Így a film sűrűsége ismeretében, ami 1:1 LDH/PSS arányt feltételezve $\rho = 1,42 \text{ g}/\text{cm}^3$, a rétegvastagság meghatározható: $t = A^S/\rho$.

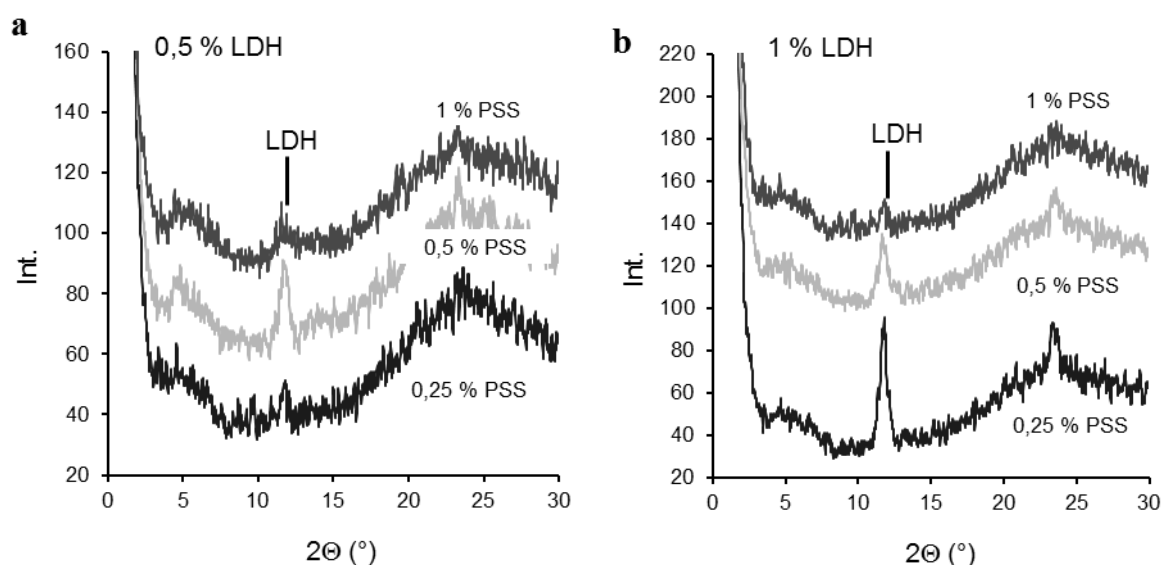
3. Táblázat: A LDH/PSS nanohibrid rétegek (n = 10) jellemző adatai

koncentráció (m/V%)		$Q_{\text{PSS}}/Q_{\text{LDH}}$	c^S (mg/cm ²)	A ($\lambda = 400 \text{ nm}$)	t (nm)
LDH	PSS				
1	1	594	1,071	0,279	3773
1	0,5	297	0,993	0,258	3496
1	0,25	148	0,954	0,248	3359
0,5	0,5	594	0,777	0,202	2735
0,5	0,25	297	0,718	0,187	2527

A vékonyrétegek vastagságát SEM keresztmetszeti kép alapján is meghatároztam, a 0,5 m/V% LDH/0,25 m/V% PSS mintára 205 nm-es értéket kaptam. A két módszer közötti eltérést a pórusos szerkezet magyarázza, a feltételezett átlagsűrűségnél valójában kb. ötödével kell számolni reális rétegvastagság adatok számolásához. Ha figyelembe veszem a pórusok jelenlétét, akkor a rétegvastagság ezekre a filmekre a komponensek kiindulási koncentrációjától függően 505 nm és ~ 740 nm között változik, az inkrementum értéke 50-75 nm.

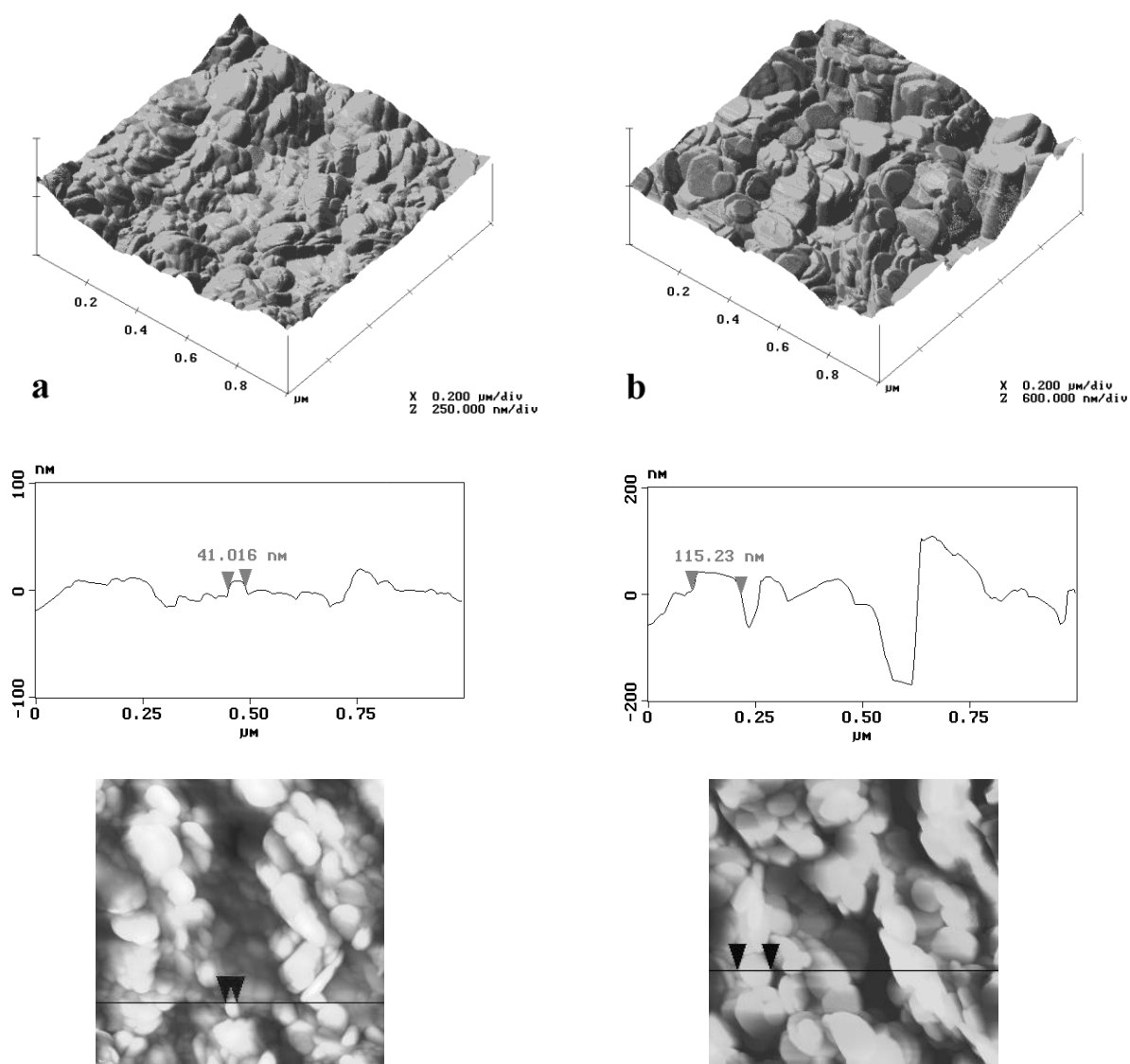
A vékonyrétegekről készült diffraktogramokon megjelenik az LDH-ra jellemző reflexiók mellett egy új, a két komponens kölcsönhatására utaló reflexió (a 15-30 szögtartományban látható széles csúcs az amorf szerkezetű üveg hordozó miatt jelenik meg). Az 1,6 nm-es távolság a rétegek közötti interkalációt bizonyítja (20. ábra). Az LDH-PSS kompozitokhoz képest valószínűleg azért kaptam kisebb értéket, mert a folyadékfázisú diszperzióban az LDH rétegek közötti ioncsere lehetősége nagyobb, mint a hordozón rögzített, szárított kettőshidroxid réteggé, ezért a polimer nehezebben jut be a rétegek közé, így kisebb röntgenjel-intenzitásokat mérhetünk, és más konformációt is vehet fel a rögzítő polimer a PSS.

Az ábrákon az is megfigyelhető, hogy nagyobb kiindulási koncentrációjú LDH szuszpenzió esetében az LDH-ra jellemző reflexió intenzitása nagyobb, a PSS megjelenése háttérbe szorul,



20. ábra: Az LDH/PSS vékonyrétegek röntgen diffraktogramjai

az interkaláció mértéke is kisebb. Az LDH/PSS töltés arányának változása feltűnő az AFM képeken is, míg 0,5 m/V%-os LDH esetében a korongok polimerrel egyenletesen borítottak (20.a ábra), addig a másik esetben az LDH lamellák éles széllel, helyenként egymáshoz tapadva, kiemelkedő alakzatokat képezve jelennek meg a felvételeken (20.b ábra).

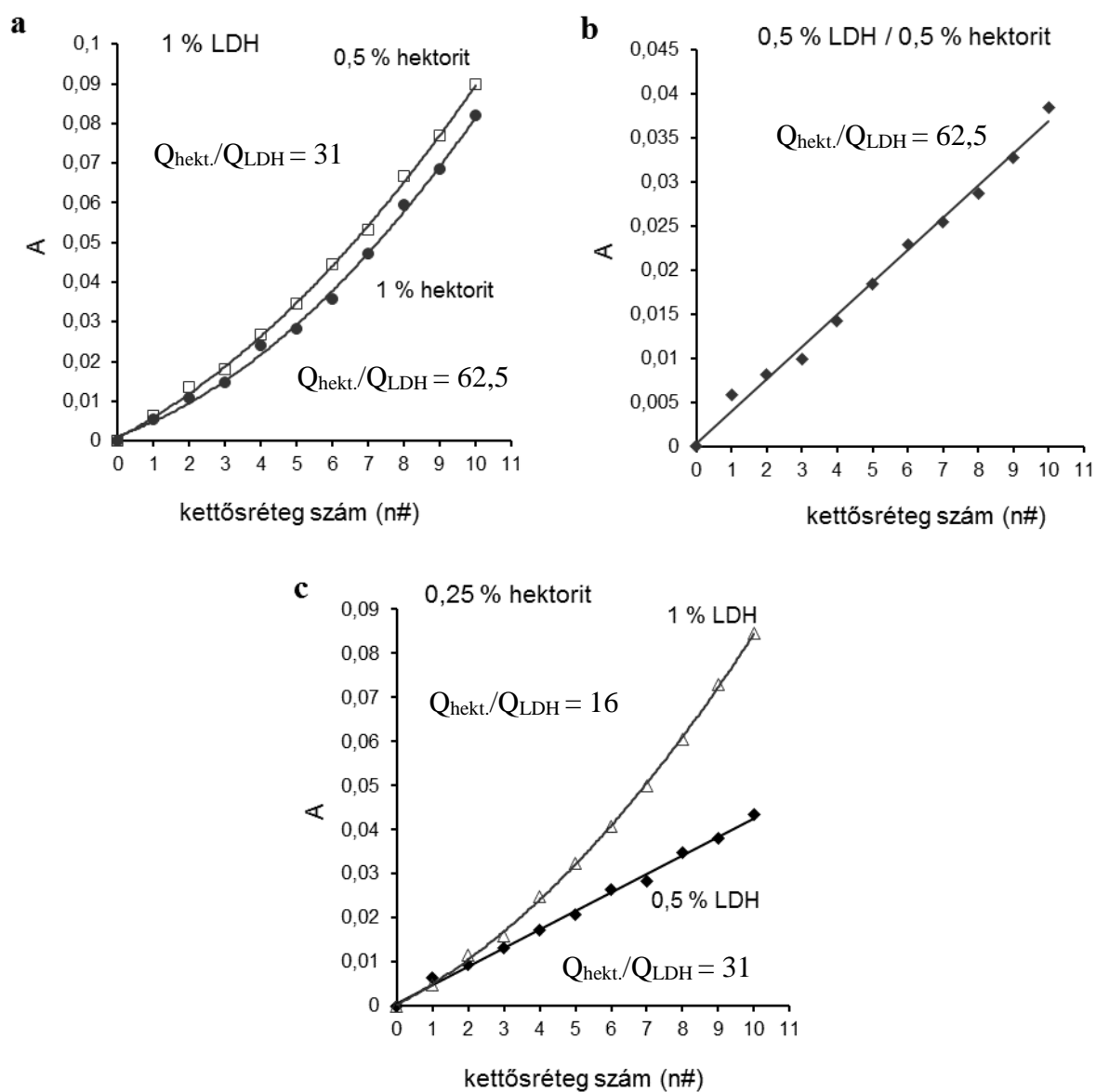


21. ábra: Az LDH/PSS rétegekről készült AFM felvételek 3D és keresztmetszeti képe (a) kisebb (0,5 m/V%) és (b) nagyobb (1 m/V%) kiindulási LDH szuszpenzió koncentráció esetén

1.3. LDH/hektorit vékonyrétegek

Ugyanezen koncentrációrányokkal – ami töltésarányokban $Q_{\text{hektorit}}/Q_{\text{LDH}} = 15\text{-}60$ tartomány jelent - LDH/hektorit összetételű filmeket is építettem. A látható tartományban felvett abszorbancia spektrumok alapján a rétegépülés fokozatos, a nagyobb töltésarányoknál (30 és 60), de kisebb kiindulási LDH koncentrációknál lineáris épülést tapasztaltam, míg $Q_{\text{hektorit}}/Q_{\text{LDH}} = 15$ esetében és 1 m/V%-os LDH szuszpenziók alkalmazásával a folyamat exponenciális függvénnyel írható le (22. ábra). A PSS-tartalmú rendszerekkel szemben ez nem csak az első néhány rétegre igaz, ezért ebben az esetben nem a hordozó hatása érvényesül, hanem az LDH

lamellacsomagok töltését a hektorit – morfológiájából adódóan - nem képes teljesen kompenzálni.



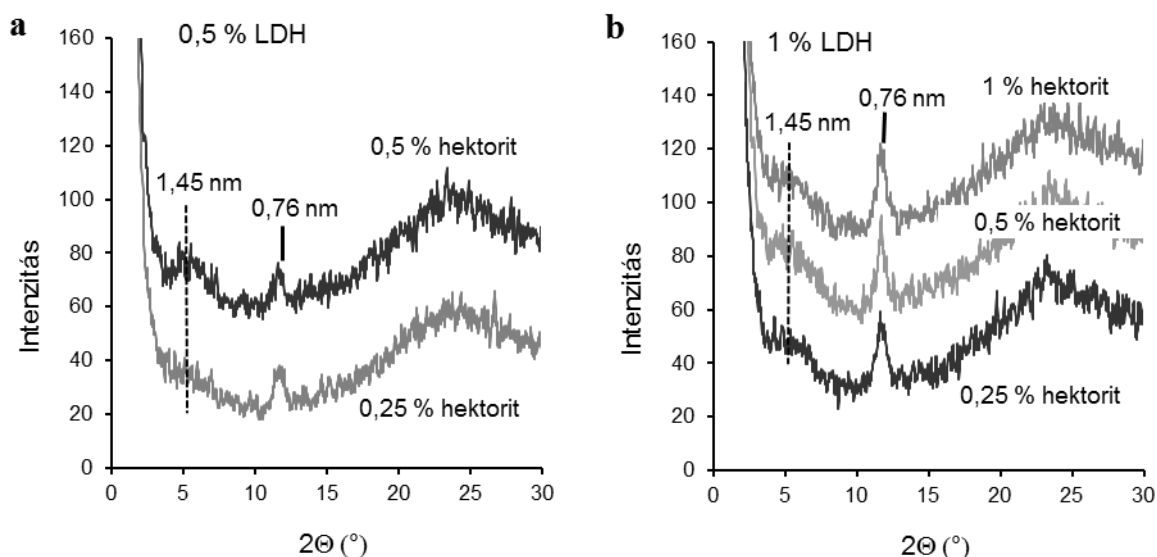
22. ábra: Az LDH/hektorit vékonyrétegek épülése

4. Táblázat: A LDH/hektorit nanohibrid rétegek (n = 10) jellemző adatai

koncentráció (m/V%)		$Q_{\text{hekt.}}/Q_{\text{LDH}}$	c^S (mg/cm ²)	A ($\lambda = 400$ nm)	t (nm)
LDH	PSS				
1	1	62,5	0,0820	0,315	747
1	0,5	31	0,0897	0,345	817
1	0,25	16	0,0846	0,326	771
0,5	0,5	62,5	0,0384	0,188	349
0,5	0,25	31	0,0436	0,214	397

* $\rho_{\text{LDH/hekt.}} = 2,11 \text{ g/cm}^3$

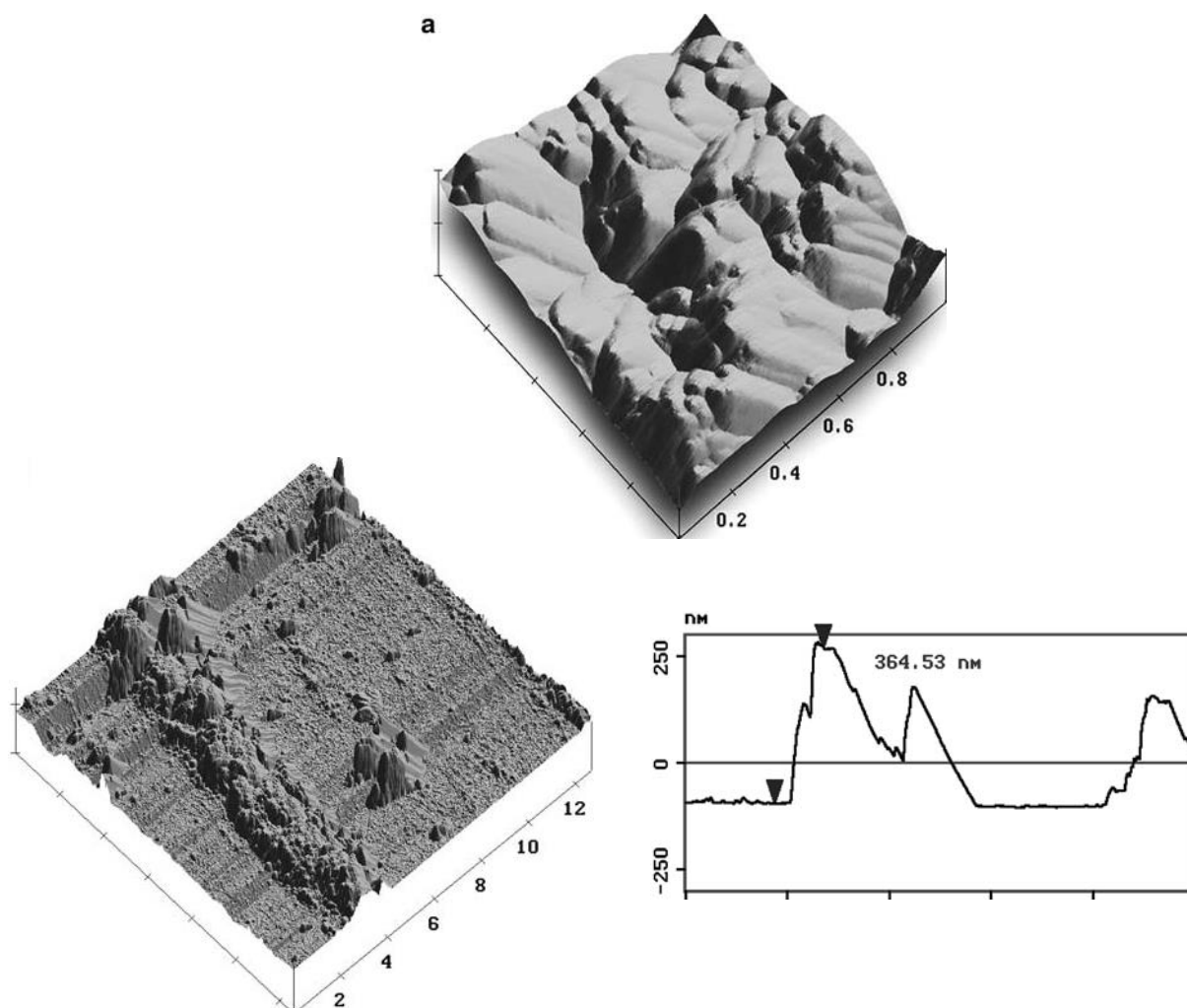
A hektoritot tartalmazó filmek röntgen diffrakciós méréseit a 23. ábra mutatja, ahol az LDH-ra jellemző reflexió mellett – a 0,25 m/V%-os hektorit koncentráció esetétől eltekintve megjelenik a hektoritra jellemző 1,45 nm-es rétegtávolság. A legnagyobb, interkalációra vonatkozó csúcs alatti területet a 0,5 m/V% LDH – 0,5 m/V% hektorit és az 1 m/V% LDH – 0,25 m/V% hektorit rendszereknél tapasztaltam. Az általam készített rétegeknél alkalmazott legnagyobb LDH – legnagyobb hektorit koncentrációjú diszperziókból készült vékonyrétegnél pedig már alig észrevehető ez a reflexió, ebben az esetben a rétegek egymással nagyobb mértékben átfednek, nem alakulnak ki homogén LDH/hektorit kettősrétegek.



23. ábra: Az LDH-hektorit vékonyrétegekről (n = 10) készült röntgen diffraktogramok

Ezen filmek morfológiáját, valamint rétegvastagságukat is atomi erő mikroszkóppal határoztam meg. Az AFM felvételeken a hektoritra jellemző lamellás szerkezet dominál, hosszú szögletes alakzatokkal, szemben az LDH-ra jellemző korongszerű formákkal. Az LDH/hektorit

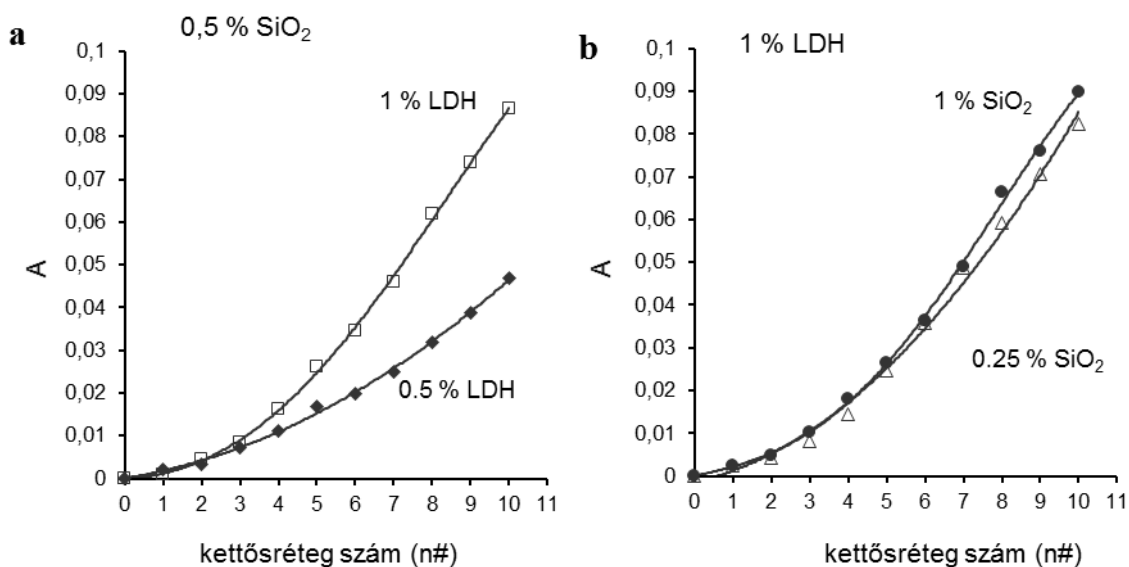
lamellacsomagok magassága elérheti a 3-400 nm-et is (24.b ábra). Egy rétegvastagság-meghatározást szemléltet a 24.c ábra, mely során az LDH/hektorit rétegben éles karcot ejtve, majd a megkarcolt területet megkeresve, a vágás és az üveg közötti magasságkülönbségből a rétegvastagság közvetlenül meghatározható. Az üveg felületének sértetlensége a tiszta üveglemezen és a karcolt terület üveges részének érdesség adatainak összehasonlításában bizonyítható. A megfelelő területen és AFM képen több keresztmetszeti magasságkülönbség átlagából határoztam meg a 10 kettősréteget tartalmazó film rétegvastagságát, ami 365 ± 50 nm-nek adódott, tehát megközelítőleg kétszeres vastagság adatokat eredményez a spektrofotometrás abszorbancia mérésen alapuló számolás ebben az esetben. Ennek oka a fényabszorpció mérésekor jelentkező jelentős fotonelnyelődés felelős, mivel a kalibrációnál szuszpendált állapotban mérjük a részecskék koncentrációját 1 cm-es úthosszban. Másrészt a számolásnál figyelembe vett filmsűrűség is tartalmazhat hibákat, pórosok jelenléte, a tömbfázisú tulajdonságoktól való eltérés miatt.



24.a,b,c ábra: Az $n = 10$ LDH/hektorit (0,5 m/V%-0,5 m/V%) vékonyréteg 3D-s képe (a) és rétegvastagság-meghatározása (b,c)

1.4. LDH/SiO₂ vékonyrétegek

Az LDH/SiO₂ filmek a többi kettős hidroxid hibrid réteghez hasonlóan a nagyobb kiindulási LDH koncentrációknál - ami megfelel $Q_{\text{SiO}_2}/Q_{\text{LDH}} = 19$ és 37 töltésarányának - nagyobb abszorbanciával rendelkező filmet eredményez. Rétegvastagságban kifejezve a SiO₂-ra nézve nagyobb töltésarány 750–800 nm vastagságú film képződését jelenti. Az LDH/SiO₂ filmek épülése a rétegszámmal négyzetes függvényt követ, ami a gömb alakú hordozón történő LbL építésre jellemző, a felület-sugár négyzetes összefüggése miatt, melyet Gero Decher és társai igazoltak (25. ábra) [114].



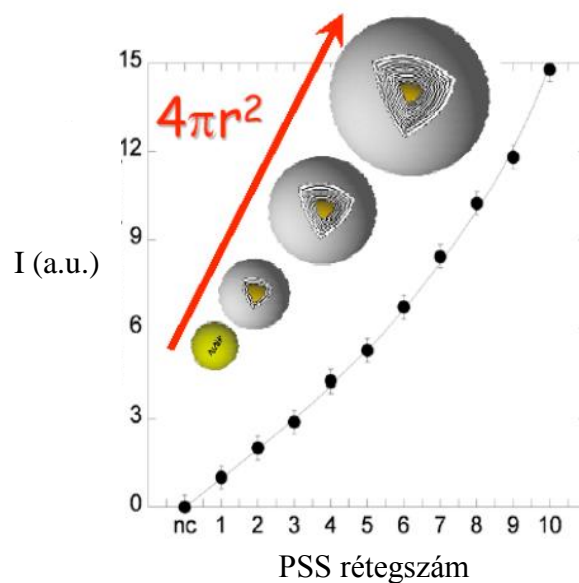
25. ábra: Az LDH/szilika vékonyrétegek épülése

5. Táblázat: A LDH/hektorit nanohibrid rétegek ($n = 10$) jellemző adatai

koncentráció (m/V%)		$Q_{\text{SiO}_2}/Q_{\text{LDH}}$	c^S (mg/cm ²)	A ($\lambda = 400$ nm)	t (nm)
LDH	SiO ₂				
1	1	37,5	0,0898	0,346	822
1	0,5	19	0,0866	0,333	792
1	0,25	9	0,0823	0,317	753
0,5	0,5	37,5	0,0469	0,181	430
0,5	0,25	19	0,0472	0,181	431

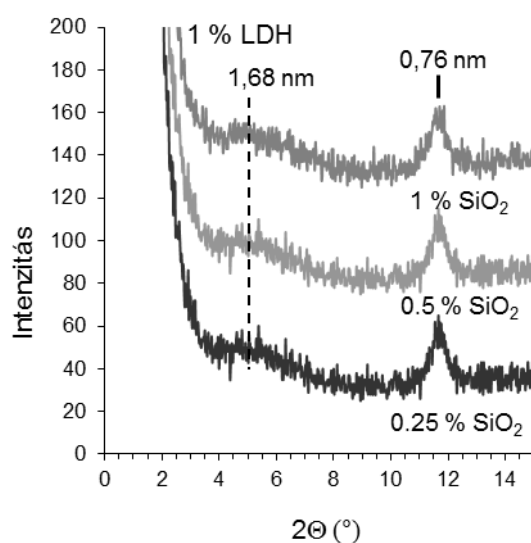
* $\rho_{\text{LDH/PSS}} = 1,42$ g/cm³

A vizsgált LDH/SiO₂ rendszereknél ez úgy valósulhat meg, hogy a gömb alakú SiO₂ részecskéken az LDH egy része héjszerű bevonatot, jó közelítéssel egy mag-héj szerkezetet képez, a film abszorbanciája (rétegvastagsága) arányos a gömb felszínével: $\lg A \propto 2 \cdot \lg D \cdot \pi \cdot n\#$, ahol D a héj vastagsága (26. ábra).



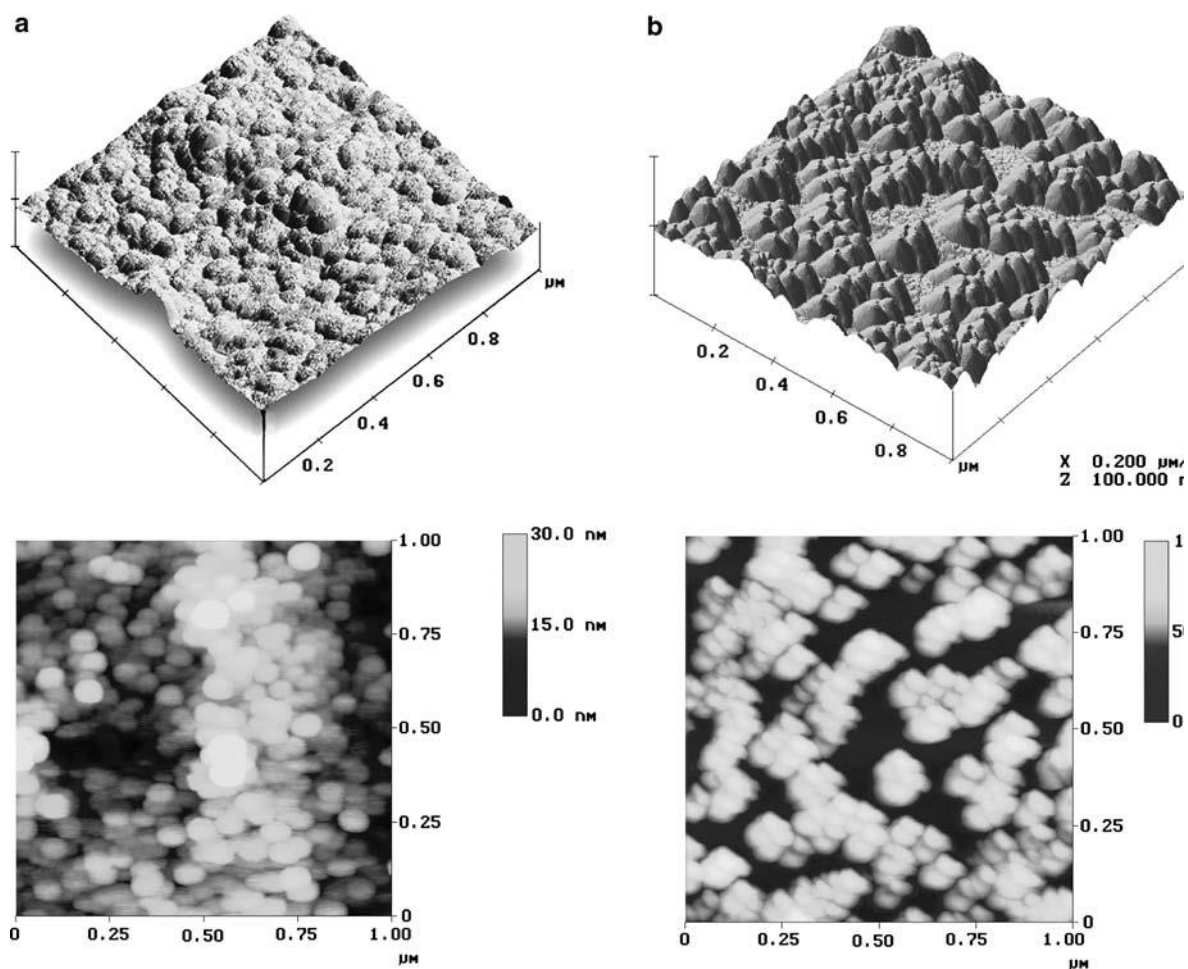
26. ábra: Az abszorbanca négyzetes változása a rétegszámmal, mag-héj LbL rendszeren szemléltetve [114].

A SiO_2 -ot tartalmazó filmeket is meg lehet vizsgálni röntgendiffrakcióval, és itt is megjelennek az LDH-ra, valamint az interkalációra jellemző reflexiók az 1 m/V% LDH-t tartalmazó rétegek esetében (27. ábra).



27. ábra: Az LDH/ SiO_2 vékonyrétegek röntgen diffraktogramjai

Az LDH/szilika vékonyrétegekről készült AFM képeken szembetűnő, hogy a szilika gömbök nem egyenletesen borítják a felszínt, sok helyen (AFM képelemzés alapján 36,2 %) nem borított és az LDH lamellák jelenléte sem különíthető el. A gömbök csúcsos vége nem valós, leképezési sajátosságból adódik.



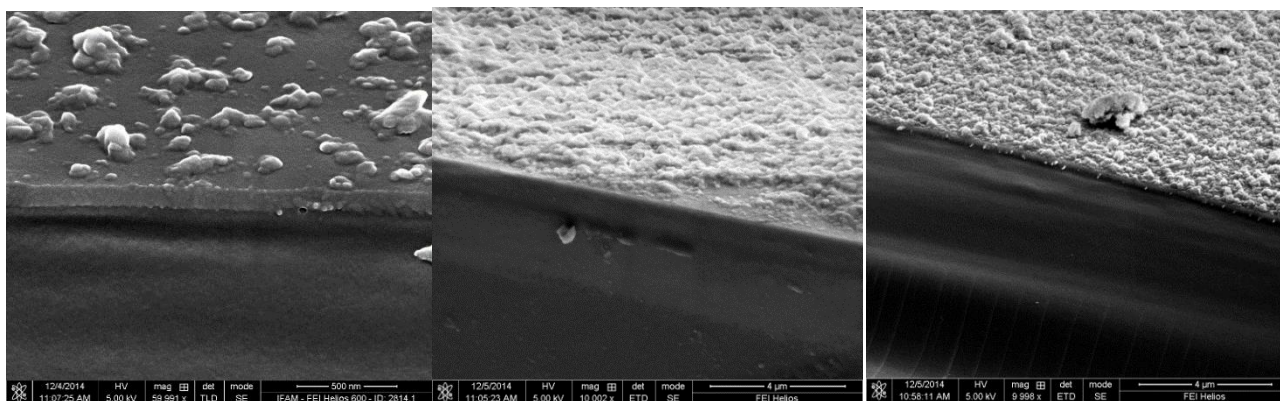
28.a,b ábra: A szilika szolról (a) és az LDH/szilika filmről (b) készített AFM felvétel

1.5. A különböző kötőanyaggal készült LDH vékonyrétegek összehasonlítása

A fentiekben taglalt eredményekből jól látható, hogy különböző szerkezetű és morfológiájú komponensek is képesek vékonyrétegeket kialakítani az LDH-val. Mindhárom esetben megfigyelhető a rétegről rétegre épülés, mind spektrálisan, mind XRD által is detektálható a képződött vékonyréteg az LDH-ra jellemző diffrakciós mintázata miatt. Az LDH/PSS nanohibrid filmeknél a rétegépülés lineáris tendenciát mutat, míg a hektorit-tartalmú, ill. SiO_2 rétegek exponenciális jelleget követnek. A különböző ellentétes töltésű komponenst tartalmazó vékonyrétegek közül a polimeresek esetében kaptam a legnagyobb fényelnyelés (kb. kétszeresét), főként az egy nagyságrenddel nagyobb makromolekula/LDH töltésarány miatt, másrészt a makromolekula jobban tud illeszkedni az LDH lamellákhoz, mint a szintén réteges hektorit, vagy a szilika gömbök. A gömb alakú részecskéknél ez spektrálisan nem látható, hiszen abban az esetben egy átlagot mérünk, de AFM-el és SEM-el kimutattam (29. ábra), hogy a szilika gömbök nem alkotnak homogén réteget a felületen.

Megvizsgáltam a különböző kötőanyaggal készült filmek összetevőinek kölcsönhatását tömbfázisban is, a töltéstitrálások alapján meghatározott töltésekvalencia-pontoknak megfelelő összetételben mértem össze a filmalkotó komponenseket. Az XRD mérések alapján kimutattam, hogy interkaláció figyelhető meg, azaz a két különböző komponens által kialakuló kettősrétegek periódikusan ismétlődnek, melynek rétegtávolsága diffrakciós csúcs helyéből számítható. Az interkaláció a nagyobb LDH-tartalmú filmeknél szembetűnőbb.

Meghatároztam a 10 kettősrétegű filmek rétegvastagságát AFM-el és spektrofotometriás módszerrel is.

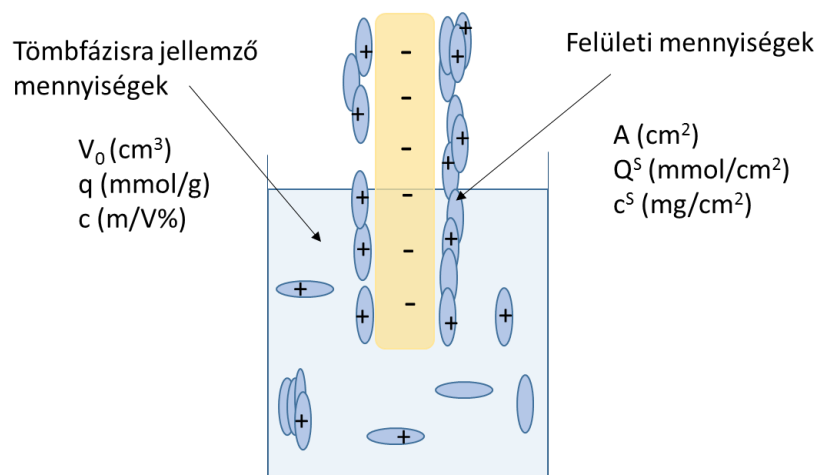


29. ábra: A különböző negatív felületi töltésű komponenssel épített kettős hidroxid vékonyrétegek keresztmetszeti SEM felvétele

A rétegvastagság eredményekből kitűnik, hogy a polimerrel készített rétegek sokkal vastagabbak a többinél, ami egyrészt a polimer kötőanyag flexibilitásával, másrészt a polielektrolit nagyobb fajlagos töltésmennyiségével magyarázható. A nagyobb LDH koncentrációval minden esetben kb. kétszer olyan vastag filmek keletkeztek, míg a kötőanyag koncentrációjának megemlése a szilika estében kedvező, a hektorit esetében nem.

A mikroszkópos rétegvastagság adatok eltérést mutatnak a spektrumokból számítottakkal, a rétegek pórusosságából fakadóan. Az AFM vizsgálatokból az is kiderült, hogy a SiO₂ gömbökből épült kompozitok nem tartalmazzak közel sem teljes LDH/SiO₂ rétegeket, míg a másik két kötőanyag valóban filmet képez az LDH-val. A filmalkotó két komponens koncentrációjából és fajlagos töltéséből az alábbi egyenlet alapján $Q = m_1 \times q_1 / m_2 \times q_2$ számított töltésarányát széles tartományban változtattam: Q_{PSS}/Q_{LDH} esetében 300-500, Q_{hektorit}/Q_{LDH} = 15-65 és Q_{SiO₂}/Q_{LDH} = 10-40.

Megfigyeltem, hogy homogén rétegek keletkezéséhez legalább 50×-es kötőanyag felesleg kell. A SiO₂ szol esetében nem kaptam összefüggő rétegeket, mert a szilika mennyisége nem elegendő a megfelelő töltésfelesleg kialakításához (Q_{SiO₂}/Q_{LDH} ≤ 40).



30. ábra: A tömbfázis térfogata (V_0) koncentrációja (c_0) és a töltéshordozó ekvivalens koncentrációja (q)

A töltéssel rendelkező diszpergált kolloid részecskék a közegben és a felületen

A folyadékfázisban és a felületen jelen lévő töltések meghatározásához az alábbi egyenleteket használtam fel, valamint a mennyiségeket a 30. ábrán is jelöltem. Az LDH összmenyisége (m_0) megfelel a kiindulási koncentráció és a szuszpenzió térfogata által meghatározott mennyiségnek, míg a felületi mennyiséget (m^S) közelítőleg spektrofotometriás, valamint pontosabban QCM/SEM mérések alapján számoltam: $m^S = c^S \cdot A$, ahol A a film felülete cm^2 -ben. Ebből a rétegbe beépülő hányad: m^S/m_0 egy képletben kifejezve:

$$\frac{m_{ad}}{m_i} = \frac{c^S \cdot a_{film}}{c_i \cdot V} \cdot 100 \quad (10)$$

6. Táblázat: A kettőshidroxid/negatív töltésű komponens nanohibrid rétegek jellemző adatai

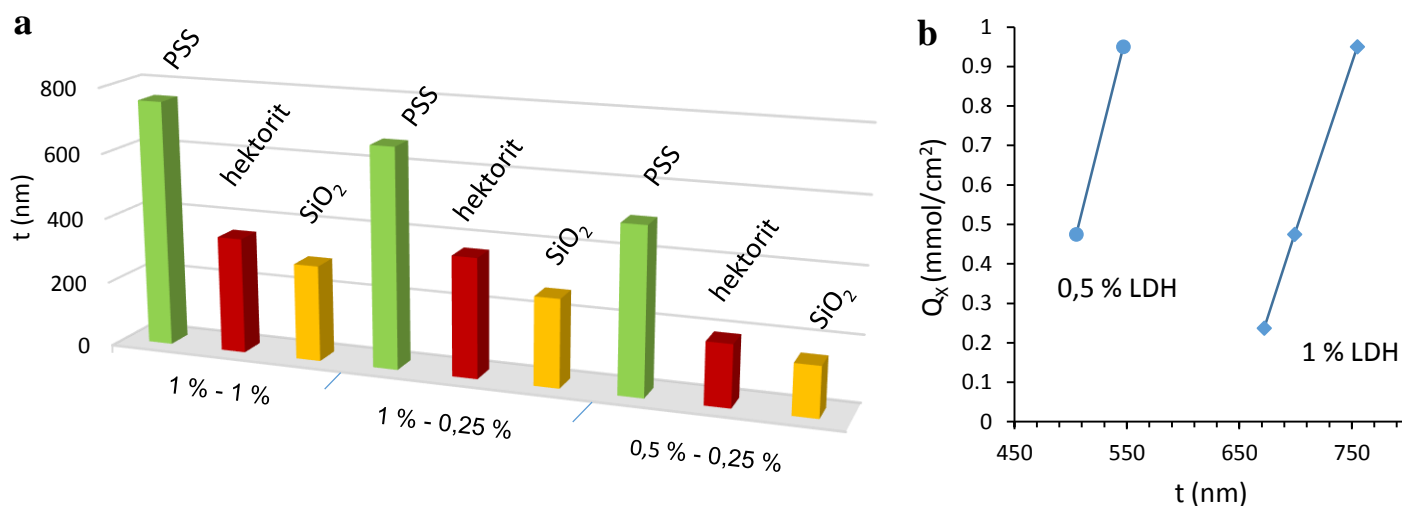
a film típusa	c_{LDH-CX} (m/V%)	Q_X/Q_{LDH}	LDH		hibrid komponens: PSS/hektorit/SiO ₂		
			$c^S, n\# = 10$ (mg/cm ²)	$m^S/m_i \cdot 100$ (%)	$Q_X \cdot 10^7$ (mmol.)	számolt $Q_X \cdot 10^7$ (mmol)	korr* $Q_X \cdot 10^7$ (mmol)
LDH/PSS	1-0,5	300	0,993	0,37	5,96	11,97	2,40
	0,5-0,5	594	0,777	0,58	4,66	11,97	2,4
LDH/hekt.	1-0,5	31	0,0897	0,034	0,03	8,18	1,64
	0,5-0,5	62	0,0384	0,029	0,03	8,18	1,64
LDH/SiO ₂	1-0,5	19	0,0866	0,032	0,03	415	83
	0,5-0,5	38	0,0469	0,035	0,04	415	83

folyadékfázisú adatok

a nanofilm egy kettősrétegére vonatkozó adatok

* a film porozitását figyelembe véve (korrigált sűrűségadatok alapján számolt érték)

ahol m_{ad} az adherált, azaz a felületen megkötött mennyiséget jelenti, mi a kiindulási tömeget (a diszperzóban jelen lévő teljes részecskemennyiséget), c_i a kiindulási koncentráció, c^S a felületi koncentráció, a film a film felülete (7,4 cm²) és V a diszperzió térfogata (25 ml). A felületi töltés mmol-ban meghatározott mennyisége a fajlagos töltések és a rétegbeli mennyiségek alapján meghatározható: $Q^S = m^S \cdot q$. A negatív töltésű komponensre a rétegben töltés kiegyenlítődést feltételezve $Q^S_{PSS} = Q^S_{LDH}$. A számolt $Q_{PSS/hektorit/SiO_2}$ értékeket geometriai adatokból számoltam, monoréteges borítottságot feltételezve a rétegek vastagsága $t_{PSS} = 0,42$ nm, $t_{hektorit} = 1$ nm, $t_{SiO_2} = 15,6$ nm alapján: $Q_{PSS} = t_{PSS} \cdot A \cdot \rho_{PSS} \cdot q_{PSS}$. A filmépítő komponensekre vonatkozó adatokat és a számolások alapján kapott felületi töltés értékeket a 6. táblázatban tüntettem fel. Az LDH/PSS rétegekre a töltés ekvivalencia alapján következtetett és a monoréteges borítottság alapján geometriai szempontok alapján számolt értékek jól egyeznek, a számolt érték alapján a PSS áttölti az LDH réteget. A hektorit és az SiO₂ filmekre a monomolekulásnál kisebb borítottság a rossz egyezés magyarázata.



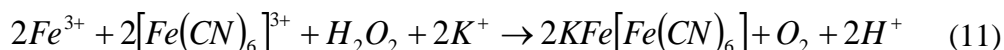
31.a,b ábra: A különböző kötőanyagokkal és kiindulási koncentrációkkal (m/V%) épült LDH filmek rétegvastagságára vonatkozó eredmények és (b) a PSS filmek rétegvastagságának változása a felületi töltéssel

Az LDH/PSS vékonyrétegek rétegvastagságát elsősorban az LDH kiindulási koncentrációja határozza meg, másodsorban a $Q_{\text{PSS}}/Q_{\text{LDH}}$ töltésarány, melynek csökkenésével lineárisan csökken a filmek rétegvastagsága.

2. *Berlini kék vékonyrétegek*

2.1. A berlini kék diszperzió előállítása

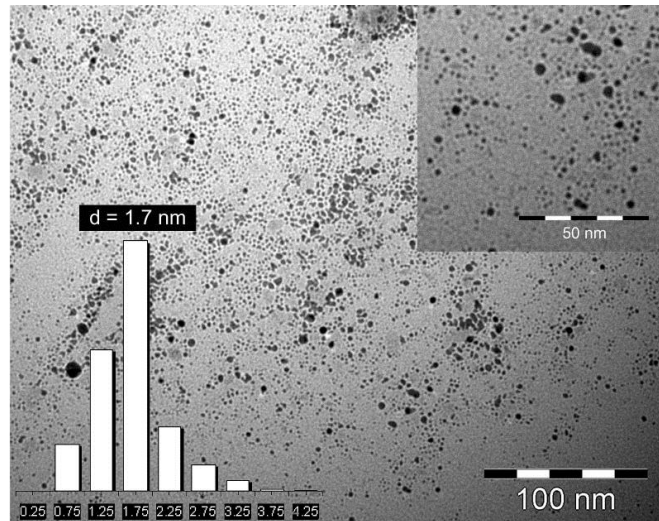
Amikor Fe^{2+} ionok feleslegét adjuk a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ionokat tartalmazó oldathoz, vagy Fe^{3+} ionok feleslegét adjuk $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ oldathoz, vagy Fe^{3+} és $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ionok oldatát keverjük össze H_2O_2 jelenlétében szobahőmérsékleten, pillanatok alatt kék csapadék keletkezik, az ún. berlini kék vagy poroszkék szuszpenzió (BKNR). A BKNR képződésének reakciója az alábbi egyenlettel írható le [115]:



32. ábra: Az 5 mM-os BKNR diszperzió fényképe

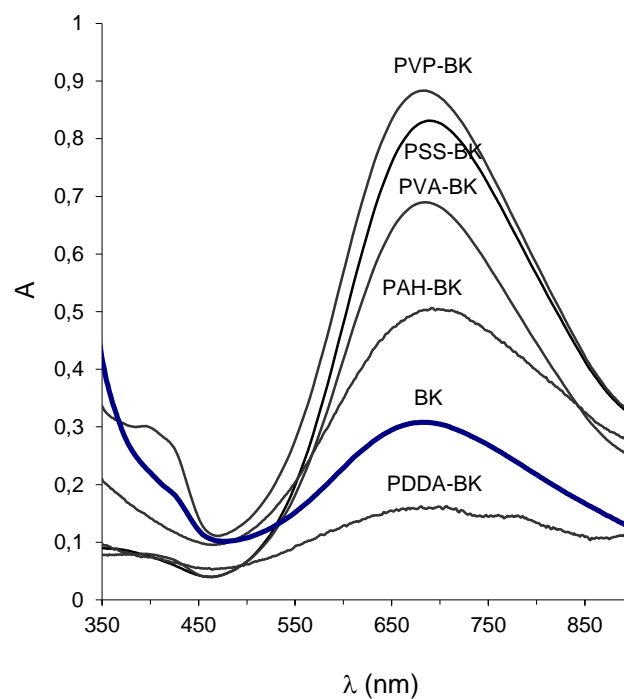
2.2. A berlini kék diszperzió jellemzése és stabilizálása

Az összehasonlító (polimert nem tartalmazó) mintát a fenti egyenlet szerint állítottam elő, úgy, hogy a vas ionok kiindulási koncentrációja 10 mM, míg a peroxidé 5 mM volt. Meghatároztam a részecskék átlagos átmérőjét TEM képek alapján: 1,7 nm-es átlag részecskeméretű, szűk méreteloszlású BKNR-et kaptam (33. ábra).



33. ábra: Az összehasonlító, vizes közegű BKNR diszperzió beszárítása után készült TEM felvétel és részecskeméret-eloszlás

A BKNR diszperzió gyorsan ülepedett, ezért különböző polimerekkel: PAH, PDDA, PVA, PVP és PSS-el stabilizált BK nanorészecskéket állítottam elő. A szintézis során a FeCl_3 -oldat már tartalmazta a polimert, mikor hozzáöntöttem a redukálószer oldatát. A kolloid stabilitás növelése minden esetben sikerült az azonos, $\text{monomer}/\text{FeCl}_3 = 20:1$ (34. ábra).



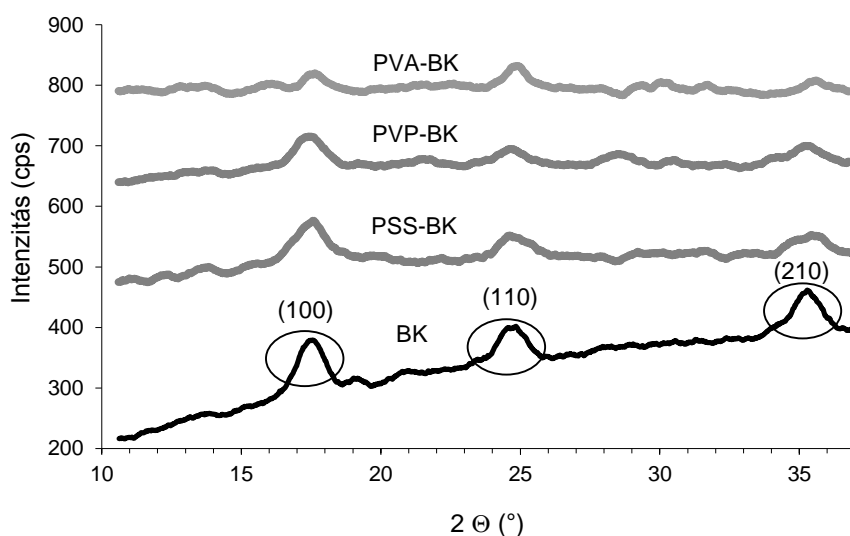
34. ábra: A különböző polimerrel ($c = 0,1 \text{ m/V\%}$) stabilizált BKNR diszperziók abszorbancia spektruma

A stabilizálás hatékonysága és mechanizmusa a különböző polielektrolitok töltés-előjelének és fajlagos töltésének megfelelően eltérő. A polimer oldatokat és az előállított BK diszperziók ζ -potenciál értékeit valamint DLS és TEM segítségével meghatározott átlagos részecskeméret eredményeit a 7. táblázat mutatja. A TEM képek alapján többnyire minden esetben viszonylag monodiszperz részecskéket kaptam és a kétféle módszerrel kapott értékek jó egyezést mutatnak.

7. Táblázat: A különböző polimerekkel stabilizált BKNR diszperziók részecskemérete

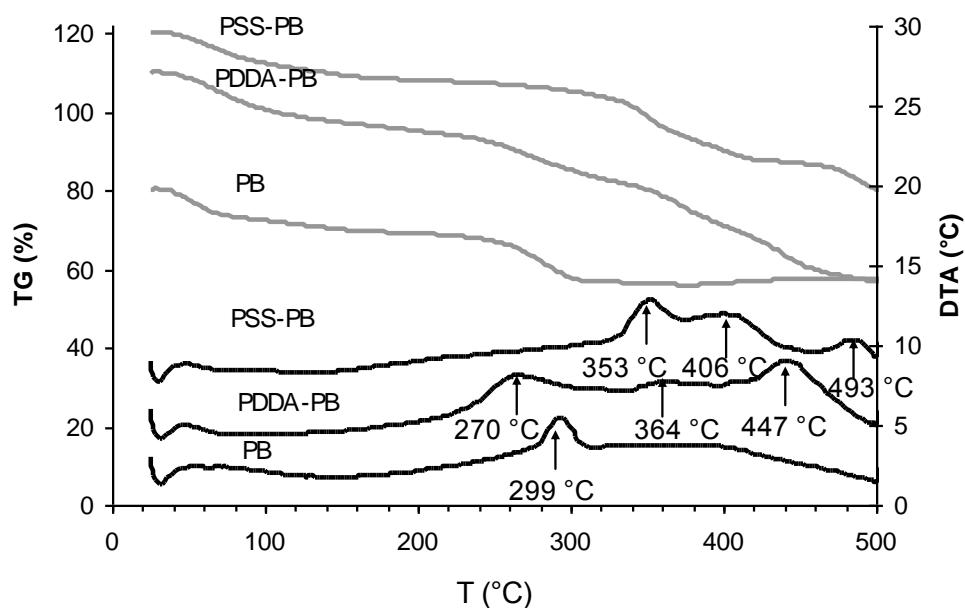
stabilizáló polimer típusa		-	PDDA	PAH	PSS	PVP	PVA
átlagos	TEM	1,7	33,5	42	4,4	38,9	16,1
részecskeátmérő	DLS	11,7	38	70	15,7	35	28
ζ -potenciál (mV)		-78	-8	-22	-61	-38	-68

A pozitív töltésű polielektrolitok (PDDA, PAH) esetében a részecske-aggregáció az ellentétes töltésű makromolekula és a negatív töltésű részecskék közötti elektrosztatikus vonzás következménye. A PDDA-BK esetében az aggregáció miatt nagyobb részecskék is keletkeznek, melyek kiülednek, így a fényszórásmérő készülék azokat már nem méri, továbbá a ζ -potenciál kis értéke is bizonyítja a diszperzió kis stabilitását (7. táblázat). A negatív, vagy semleges töltésű polimerek esetében az azonos töltések taszítása késlelteti az aggregációt és a stabilitás növekszik ($|\zeta| = 38\text{-}68\text{ mV}$).



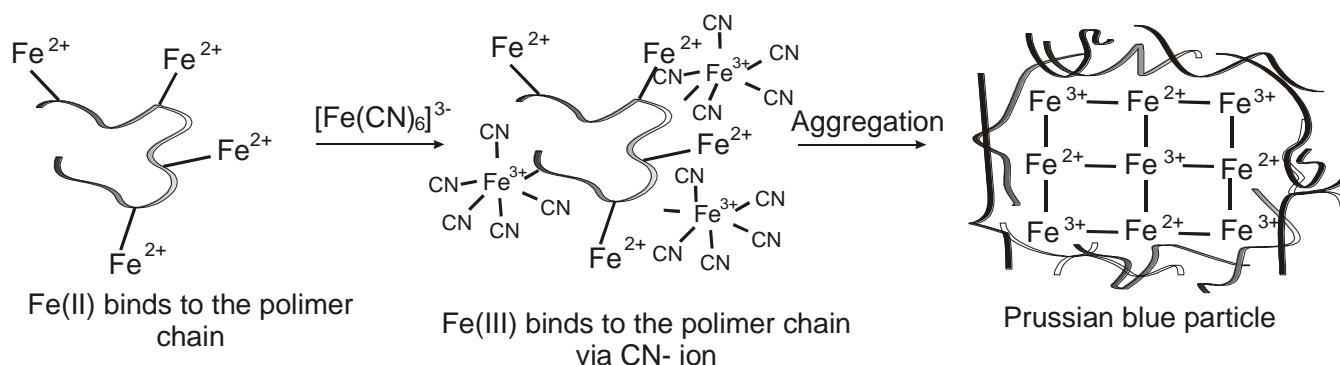
35. ábra: A különböző polimerrel stabilizált BK minták XRD mérési eredményei

A diszperzióból szárítással nyert BKNR porokról készített XRD mérések minden mintánál ugyanazokat a kristályos BK-re jellemző [116] reflexiókat mutatják: $17,6^\circ$ (1 0 0), $24,8^\circ$ (1 1 0) és $39,6^\circ$ (2 1 0). A BK és polimerrel „védett” BK porok termoanalitikai méréseket eredményeit mutatja a 36. ábra. A polimer jelenléte befolyásolja a második, exoterm csúcs (299 °C) helyét; a PDDA esetében alacsonyabb (270 °C), viszont a PSS esetében viszont magasabb (353 °C) hőmérsékleten figyelhető meg.



36. ábra: A referencia BK, valamint polimerrel stabilizált verzióinak TG és DTA görbéi

A PVP-vel stabilizált BK mintát részletesebben is megvizsgáltam úgy, hogy a monomer: Fe^{3+} arányt változtattam a polimermentes diszperziótól egészen a 100:1 arányig. A szintézis során a Fe^{2+} és Fe^{3+} ionokat (10 mM) sztöchiometrikus mennyiségben tartalmazó oldatait kevertem a PVP jelenlétében. Pillanatok alatt intenzív kék színű szol keletkezett. A részecskék képződését a 37. ábra szemlélteti.



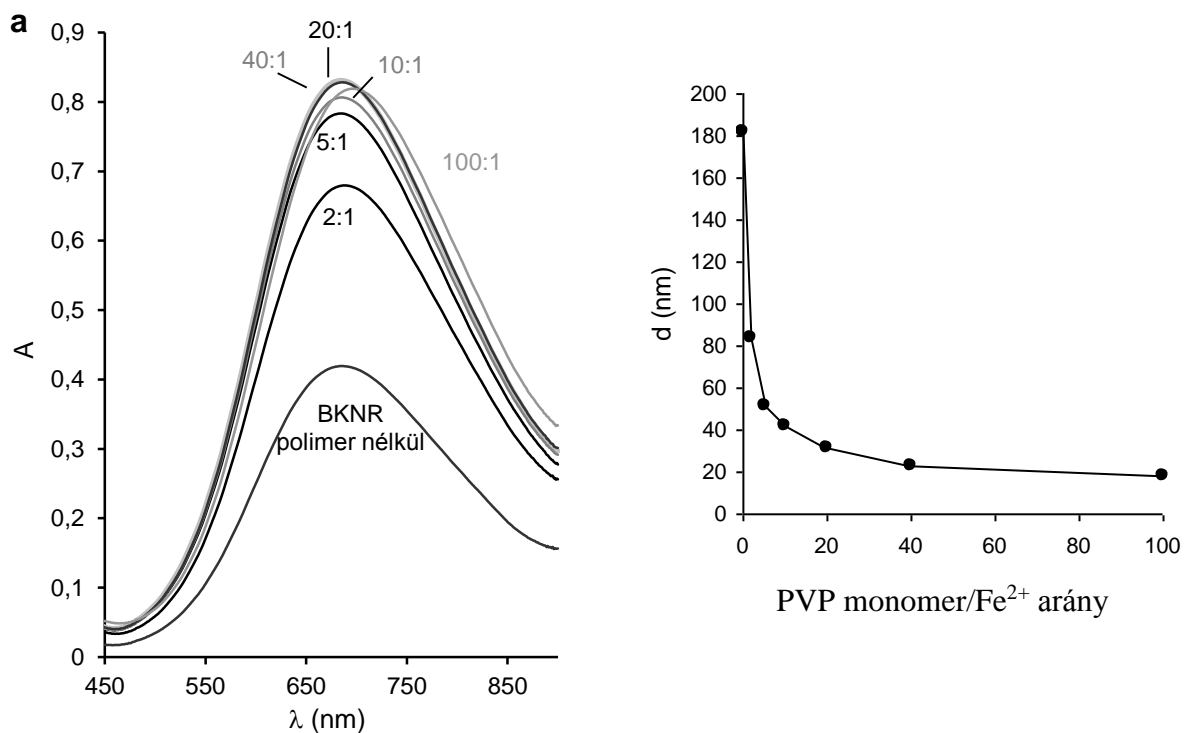
37. ábra: A polimerrel „védett” és sztérikusán stabilizált BKNR szintézisének mechanizmusa

A Fe^{2+} -ionok kapcsolódnak a polimerlánchoz, majd $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ hozzáadására vegyes vegyértékű kék színű komplex képződik [117]. A polimer nélküli BK részecskék TEM képek alapján 182 nm-es átlagos részecskemérettel jellemezhetőek (8. táblázat).

8. Táblázat: A PVP-vel stabilizált részecskék átlagos átmérője (TEM, DLS készülék)

PVP monomer / Fe^{2+} arány		PVP nélkül	2:1	5:1	10:1	20:1	40:1	100:1
d _{átl.} (nm)	TEM	182	84	51	42	31	23	18
	DLS	220	122	58,8	43,5	37,8	32,7	21
ζ -potenciál (mV)		-8	-20,9	-23,9	-24	-24,8	-21,4	-15,3

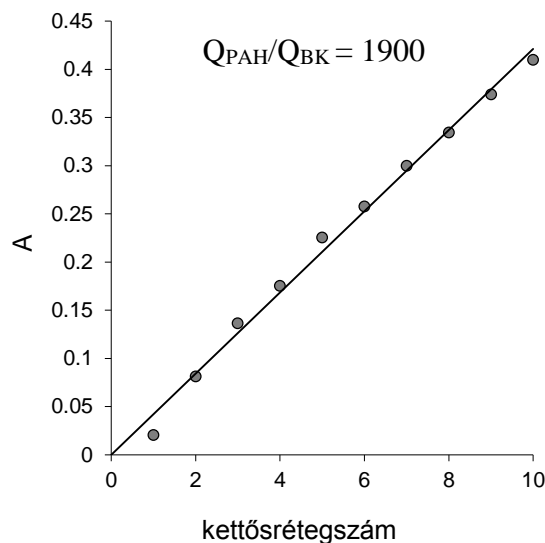
A keletkezett diszperzió UV-látható spektrumán egy széles abszorpciós csúcs látható 684 nm hullámhossz maximummal, mely megfelel a Fe^{2+} - Fe^{3+} közötti töltésátviteli sávnak [118,119]. Az átlagos részecskeméret-funkciók exponenciális csökkenést mutatnak 184 nm-től egészen 18 nm-ig, amennyiben a monomer/ Fe^{3+} arány 20:1-ről 100:1-re növekszik adott kiindulási Fe-ion koncentrációt alkalmazva (38.a,b ábra).



38.a,b ábra: A különböző polimer/Fe arányú BKNR minták abszorbancia spektruma (a), mérete és a sztérikus stabilizálás hatása a részecskeméretre (b)

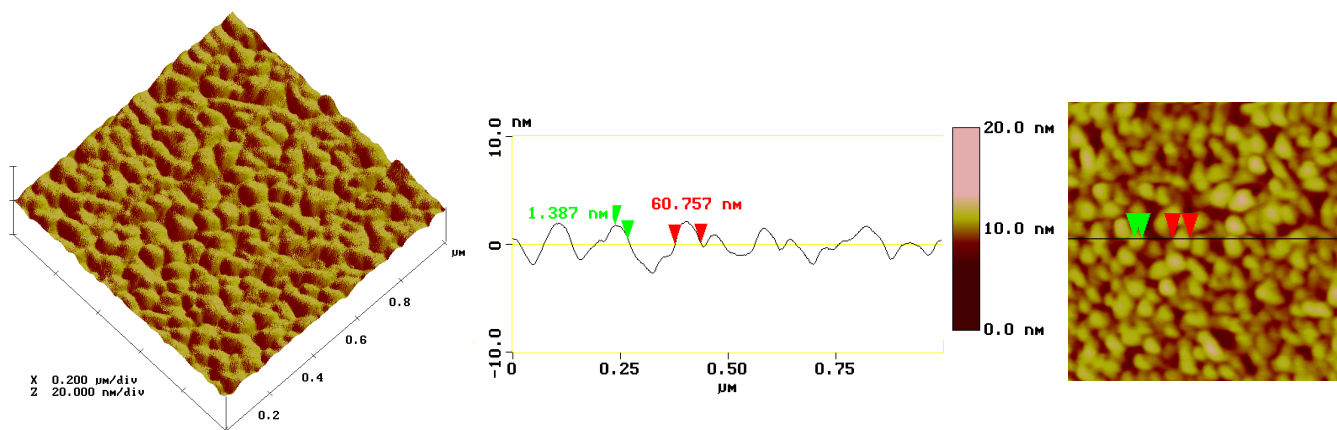
2.3.A BK vékonyrétegek tulajdonságai

Ahhoz, hogy a BK filmeket jellemezni tudjam, az elektróda felületet megelőzően üveglapon is létrehoztam a vékonyrétegeket, LbL módszerrel. Rögzítő polielektrolitként a PAH-ot választottam $c = 0,01; 0,25; 0,5$ és $0,1$ m/V% koncentrációkban. A vékonyrétegek felépülését spektroszkópiás mérésekkel is ellenőriztem (29. ábra). Az abszorbancia értékek rétegről rétegre történő növekedése igazolja a sikeres filmépülést. Az abszorbancia növekedése a rétegszámmal lineáris, tehát az ellentétes töltésű komponensek töltései kompenzálják egymást. A filmépülés konstans értéke $K_{LbL} = 0,04$, $Q_{PAH}/Q_{BK} = 1900$ töltésaránynál.



39. ábra: A PAH (0,1 m/V%)/BK film rétegenkénti abszorbanca értékei ($\lambda = 655 \text{ nm}$)

A film morfológiáját AFM-el ellenőriztem, példaként az 5 kettősréteget tartalmazó PAH (0,01 m/V%)/BK vékonyréteg látható a 30. ábrán. A film nagyon homogén, a jellegzetes gömb alakú BK jól látható. A részecskék mérete néhány 10 nm, mely a közel monodiszperz részecskék és a polimer együttes mérete, míg magasságuk csupán néhány nm. A megjelenített területre kapott felületi durvaság 3,6 nm (40. ábra).

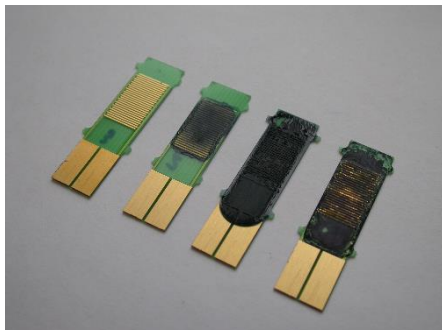


40. ábra: A 10 kettősréteget PAH (0,01 m/V%)/BK film AFM képe

2.4.BK szenzorok felépülése és alkalmazási lehetőségei

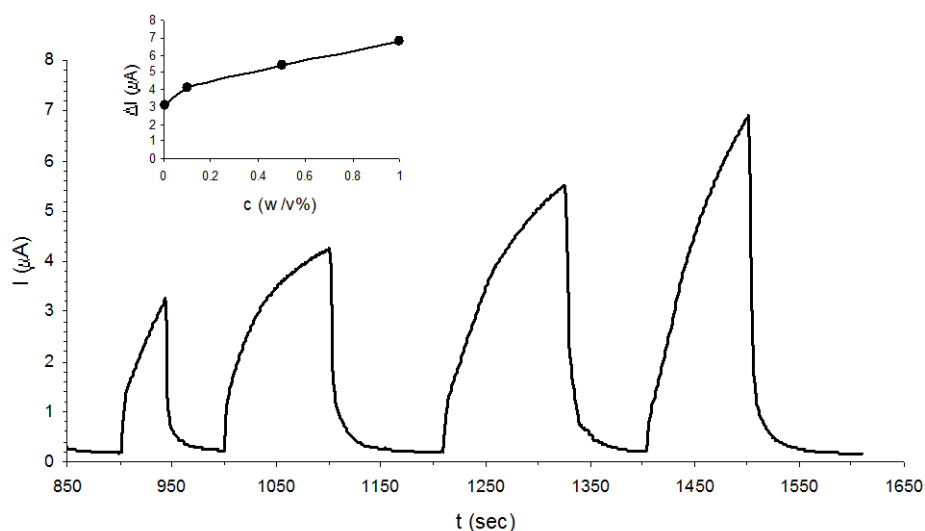
A BK szenzorként való alkalmazása igen széleskörű, köszönhetően a Fe két oxidációs állapotának egy vegyületben. Saját kísérleteim során vagy a szendvicsszerű LbL szerkezetet alkalmaztam interdigitális mikroszenzor elektródák felületén, vagy összehasonlításként a

diszperzió 0,5 ml térfogatú cseppjét szárítottam az elektródára, hogy vastagabb réteget nyerjek. Az utóbbi esetben a hordozón lévő szenzor mennyiségét is pontosan ismertem, bár az érzékelésben a felső réteg vesz részt, és az LbL rétegben a részecskék eloszlása egyenletes, homogén.



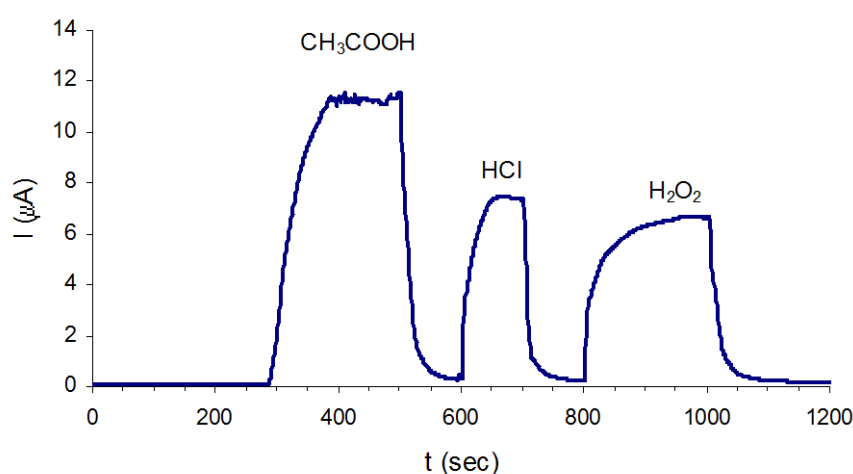
41. ábra: A különböző módszerrel (LbL, cseppentés) készült BK filmek IME elektródákon

A BK-módosított elektródákon mérhető áramerősséget egy adott feszültségnél regisztráltam. A szenzor mérésekhez a H_2O_2 jelenlétében szintetizált BK részecskéket használtam. A detektált anyagoknál jelölt koncentrációk az adott anyagoknak a folyadékfázisú mennyiségére vonatkozik. A BK elsőrangú elektrokatalizátor H_2O_2 redukciójában, melynek figyelemmel kísérése kiemelkedően fontos a modern gyógyszeriparban, környezetvédelemben és egyéb iparágakban [120].



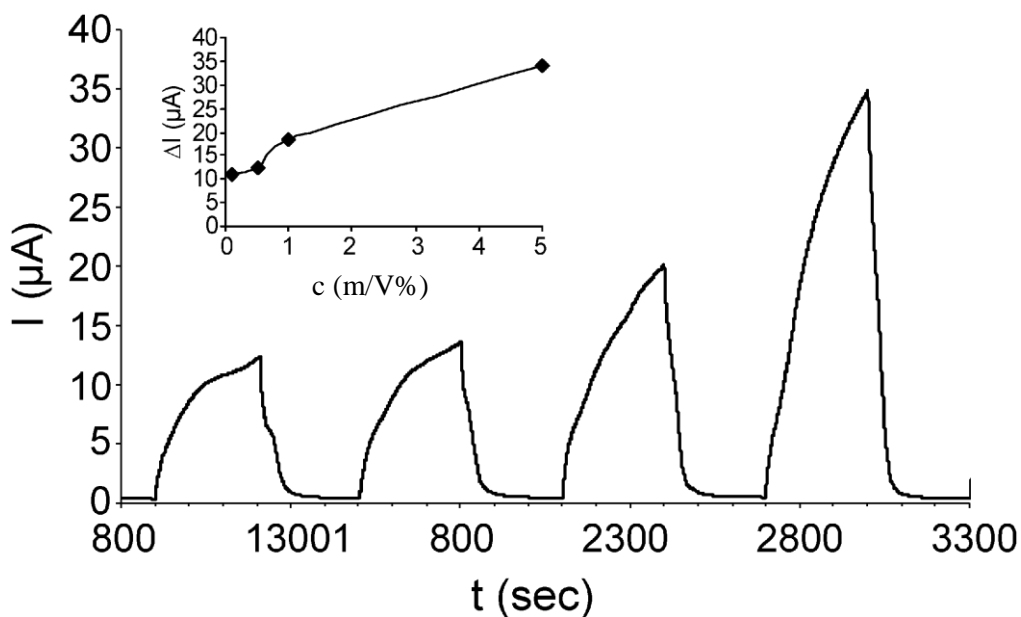
42. ábra: A PAH/BK szenzor tesztelése H_2O_2 gőzre (1 réteg PAH/BK film, 0,2 V)

A H_2O_2 -ből oldatsorozatot készítettem, 0,1 és 0,5 m/V% koncentrációjú tagokból. Az elektródán kötőanyagként használt polimer mennyisége 1 m/V% volt. A koncentrációfüggés telítési jelleget mutat. A szenzorok hatékonyságának jellemzésére az ún. legkisebb detektálható mennyiség értéket (LOD) használtam, melyet H-P. Loock és P.D. Wentzell kézírata alapján határoztam meg [121]. A meghatározás alapja a kis koncentrációtartományra (az I-c profilok kezdeti lineáris szakasza) mért kalibrációs egyenes, mely pontjainak a lineáristól való eltéréséből számítható a LOD érték, ami H_2O_2 gőzre 20 ppm lett. Tehát a BK LbL vékonyrétegek is érzékenyek bizonyultak a H_2O_2 -ra, emellett savgőzökre is teszteltem (43. ábra).



43. ábra: A PAH/BK cseppentett film tesztelése szenzorként (0,5 mg/cm² film)

A legnagyobb áramot az ecetsav esetében tapasztaltam, egy cseppentett, rászárított PAH/BK filmmel borított elektródán. Az áramerősség nő 50-75 másodperc között, mivel ennyi az érzékelési hatás reakcióideje. Kísérleteim során számos polimert próbáltam alkalmazni BK-el a különböző savgőzök tesztelésére és a PAH bizonyult a legjobb olyan polimernek, mely rögzíti a részecskéket az IME felületén, valamint erre kaptam a legjobb érzékenységet és jelintenzitást. A BKNR kis redukciós potenciálú képességük mellett rácsszerkezete a magyarázat nagy érzékenységre. A 0,16 nm sugarú csatornaméret egyrészt lehetővé teszi kisebb méretű ionok beépülését a köbös rácsba, míg nagyobb hidrodinamikai átmérővel rendelkező molekulák kívül rekednek. A 44. ábrán látható a film kiváló érzékenysége ecetsavra.



44. ábra: A BKNR filmek tesztelése ecetsav gőzre (0,1 g/cm³ PAH/BK, n = 1, 0,2 V, 0,5 mg/cm²).

Az ecetsav hatására mért áram intenzitás 12 mA és a savgőz adszorpciója preferált a BK nanorészecskék felületén. Az 5 kettősrétegű LbL réteg is érzékeny a sósav gőzre, de magasabb feszültség (2V a 0,2 helyett) is csak kisebb áramjelet eredményez a kisebb felületi mennyiségű BK részecskék miatt, noha a koncentráció növekedésével telítési viselkedést figyeltem meg. Minden egyes koncentrációnál, adott feszültség alkalmazása mellett mért áramerősség értékekből ellenállást számoltam, ez a H₂O₂ gőzre 27,3-64,5 kΩ között, míg ecetsavra 4,3-34,2 kΩ között változott (0,01-10 m/V% koncentrációjú oldat sorozatban). A szenzor LOD értéke ecetsavra 22 ppm lett.

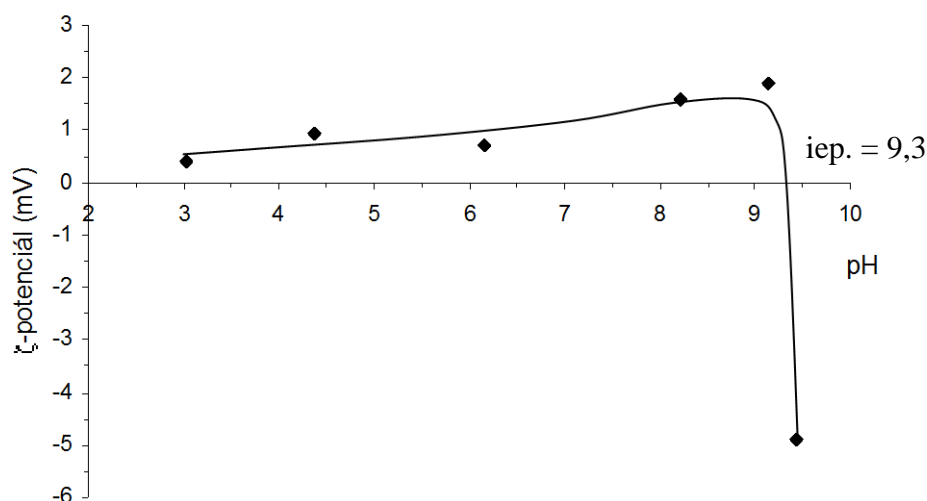


A BK-alapú szenzorok érzékenysége a nem redox tulajdonságú anyagokra a pH-érzékenységen alapul, ugyanis a BK részecske az alábbi hidrolitikus reakció alapján tud szenzorként funkcionálni.[112].

3. Lizozim vékonyrétegek

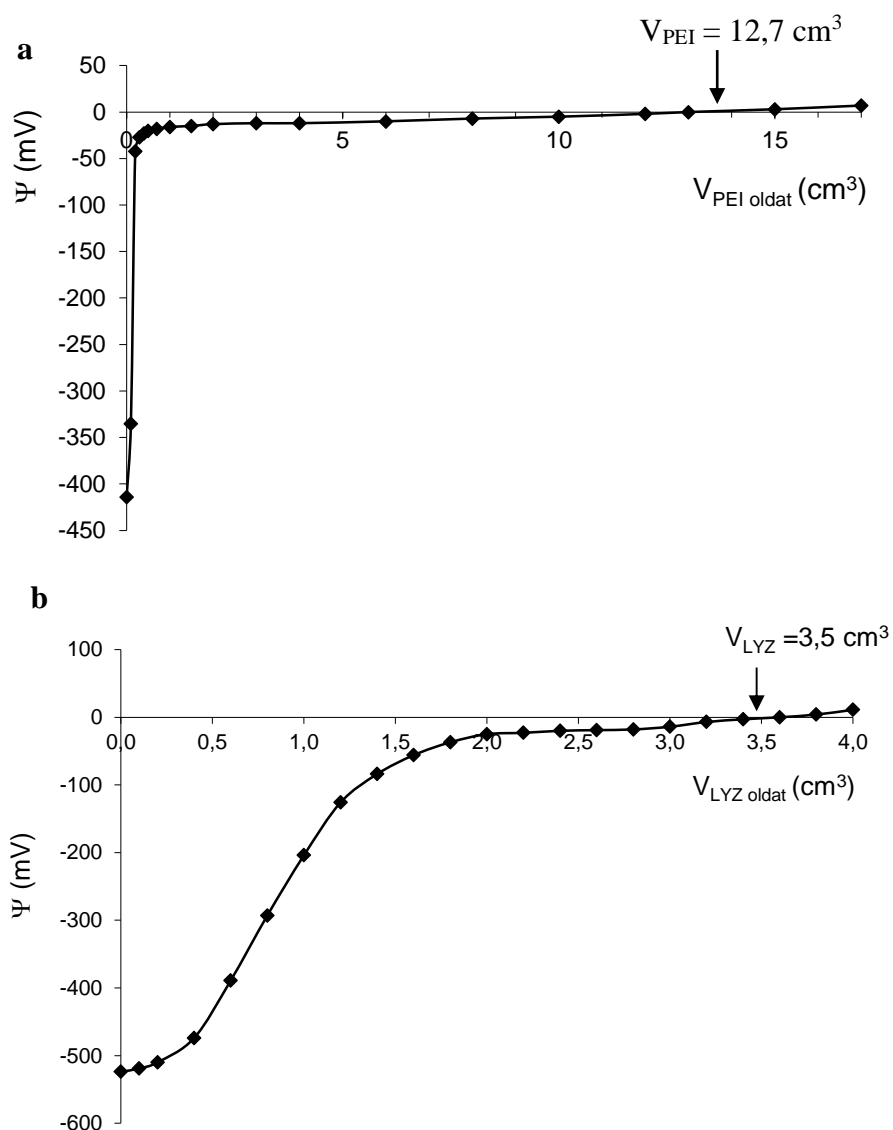
3.1. A filmalkotó komponensek jellemzése (tömbfázisú tulajdonságok)

A fém nanorészecske - fehérje kölcsönhatás vizsgálatát a lizozim-AuNR vékonyrétegek építésével, majd a preparált nanohibrid film optikai vizsgálatát végeztem el. Elsőként a kiindulási anyagok filmképzés szempontjából fontos tulajdonságait jellemeztem. A lizozim egy magas iep-al rendelkező fehérje, amit DLS mérések alapján is igazoltam (45. ábra). Mivel a lizozim biopolimer $\text{pH} \leq 9,3$ alatt pozitív töltésű, és felette pedig negatív elektrokinetikai potenciállal rendelkezik, ezért iep-ja alatt alkalmas a negatív felületi töltésű nemesfém nanorészecskével való alternáló rétegépítésre.



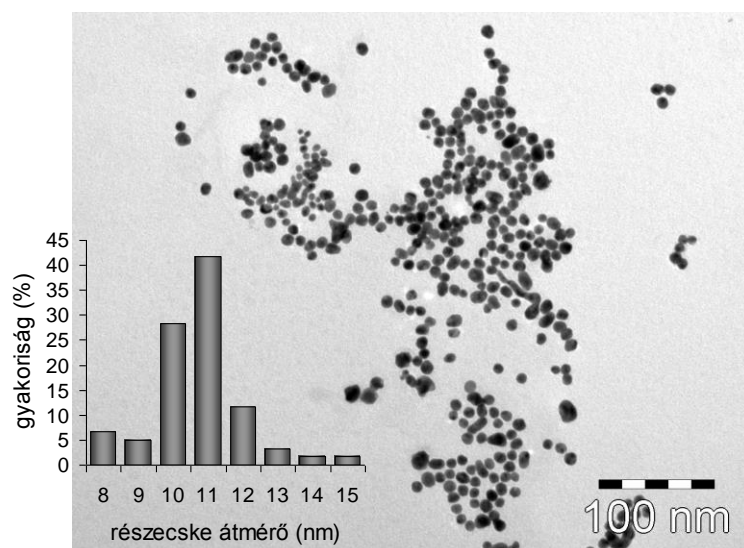
45. ábra: A lizozim ζ -potenciál értéke különböző pH-n

A kísérleti részben leírt módon előállított szol koncentrációja 0,02 m/V%, míg a pH-ja 6,2 és a ζ -potenciálja -27,32 mV. Ezután az Au szolt ($\Psi = -520$ mV) PCD készülékben polietilén-imin (PEI) ellentétes töltésű polielektrolit és lizozim oldattal megtráltam (46. ábra). A polielektrolittal való titrálás során meghatároztam az arany felületi töltését, ami -0,015 mmol/g-nak adódott. A 10 ml 0,02 m/V%-es szol töltését 3,5 ml 0,001 m/V% lizozim oldat semlegesítette, amiből az lizozim felületi töltése 0,084 mmol/g-nak adódik.



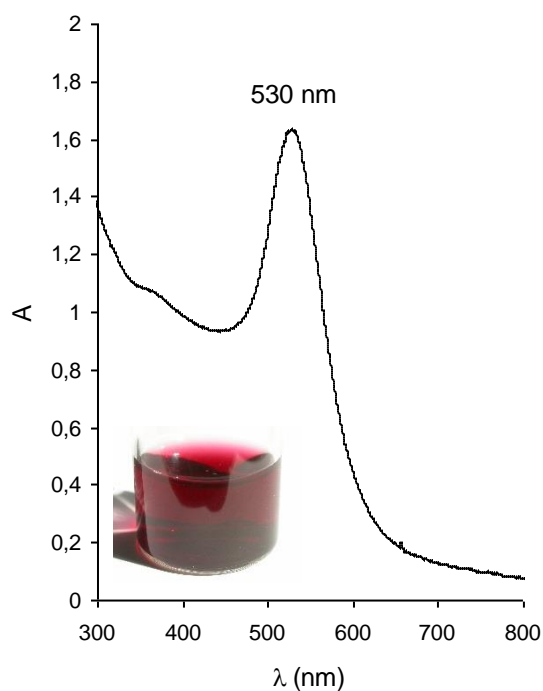
46.a,b ábra: Az Au szol (1 mM) titrálása (0,01 m/V%) PEI oldattal (a), és a (0,001 m/V%) lizozim oldat töltéstitrálása (1 mM) AuNR diszperzióval (b)

Vizsgáltam az Au NR-ék méretét is, átlagos részecskeméretét TEM-képek alapján határoztam meg (47. ábra). Az ábrán jól látható, hogy a gömb alakú részecskék viszonylag monodiszperzek, a részecskeméret-eloszlás alapján meghatározott átlagos átmérő $11,27 \pm 1,45$ nm.



47. ábra: Az Au nanorészecskék TEM képe és részecskeméret-eloszlása

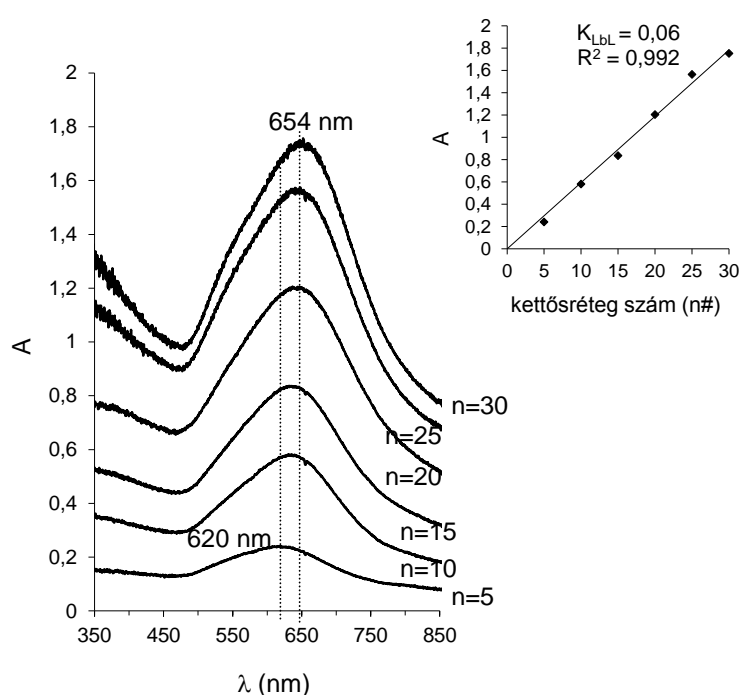
Az arany kolloid részecskéket a korábban ismertetett módon állítottam elő és az abszorpciós spektrumon 530 nm-es maximummal megjelenő plazmon rezonancia csúcs (48. ábra) igazolja az AuNR diszperzió keletkezését.



48. ábra: A Na-citráttal redukált és stabilizált Au szol ($c = 1 \text{ mM}$, $0,02 \text{ mg Au/ml}$) abszorpciós spektruma és a szolról készített fénykép

3.2. A lizozim-arany vékonyrétegek

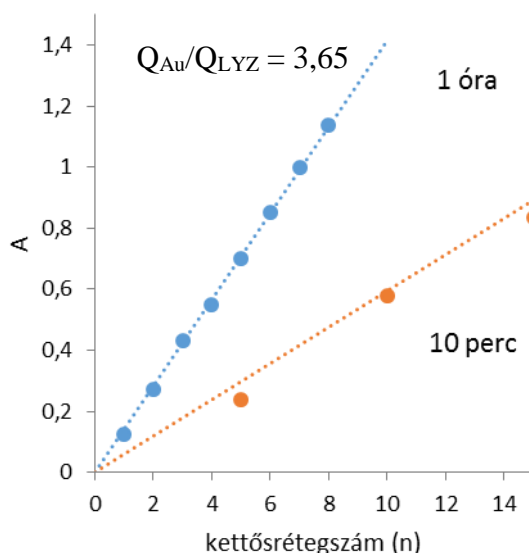
Mivel az arany szol pH-ja 6,2, ezért a filmépítéshez alkalmazott 0,001 m/V% töménységű lizozim oldat pH-ját is erre az értékre állítottam be. Az alkalmazott koncentrációviszonyokkal és számolt felületi töltés alapján $Q_{Au}/Q_{LYZ} = 3,65$. Hordozóként negatív felületi töltésű üveglemezt használtam, melyet előzetesen krómkénsav oldatban tisztítottam. A filmkészítés során 10 perces bemelegítési időt alkalmaztam. Minden réteg felvitele után desztillált vizes mosást alkalmaztam, hogy csak az elektrosztatikusan megkötött rétegek maradjanak a hordozón, majd N_2 -áramban szárítottam a filmet. A rétegek épülését a látható tartományban spektroszkópiával követtem (49. ábra).



49. ábra: A különböző rétegszámú LYZ (0,001 m/V% / 1 mM Au) ultravékony filmek abszorpciós spektrumai

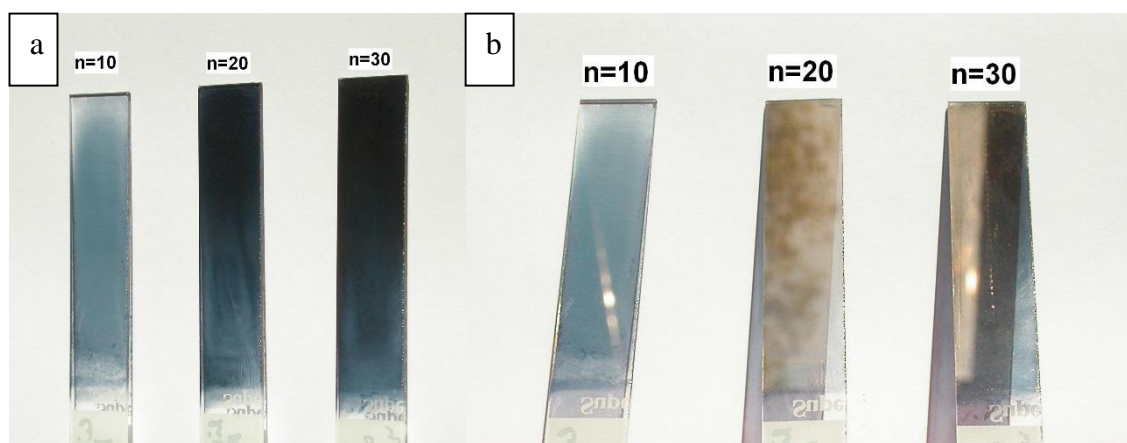
A spektrumok elemzésekor egyértelműen látszik, hogy a rétegszám növelésével nő a filmek abszorbanciája. Ha a rétegszám függvényében ábrázoljuk a plazmon csúcsok maximális elnyelésénél leolvasott abszorbancia értékeket, lineáris összefüggést kapunk, azaz a kettősrétegek fényelnyelés mennyisége kettősrétegenként közel azonos, $K_{LBL} = 0,06$ egység. A filmek rétegvastagságát az LDH-vékonyrétegekre bemutatott módszerrel határoztam meg a film sűrűségének ismeretében, ami 1:1 LYZ/Au arányt feltételezve $\rho_{LYZ/Au} = 10,13 \text{ g/cm}^3$. Megállapítottam, hogy a 30-120 nm-es ultravékony filmek vastagsága lineárisan nő a

bemerítési rétegszámmal, vagyis a kigombolyodott fehérje töltését az AuNR kompenzálni tudja. A csúcs maximumának eltolódása mellett megfigyelhető az alapvonal emelkedése is, tehát a részecskéken a rétegszám növelésével egyre jobban szóródik a fény. Vizsgáltam a merítési idő változtatásának hatását a keletkező LYZ/Au nanofilmek vastagságára. Megállapítottam, hogy a bemerítési idő 10 percről 60 percre történő növelésével a rétegvastagság 3-szorosára nő (50. ábra).



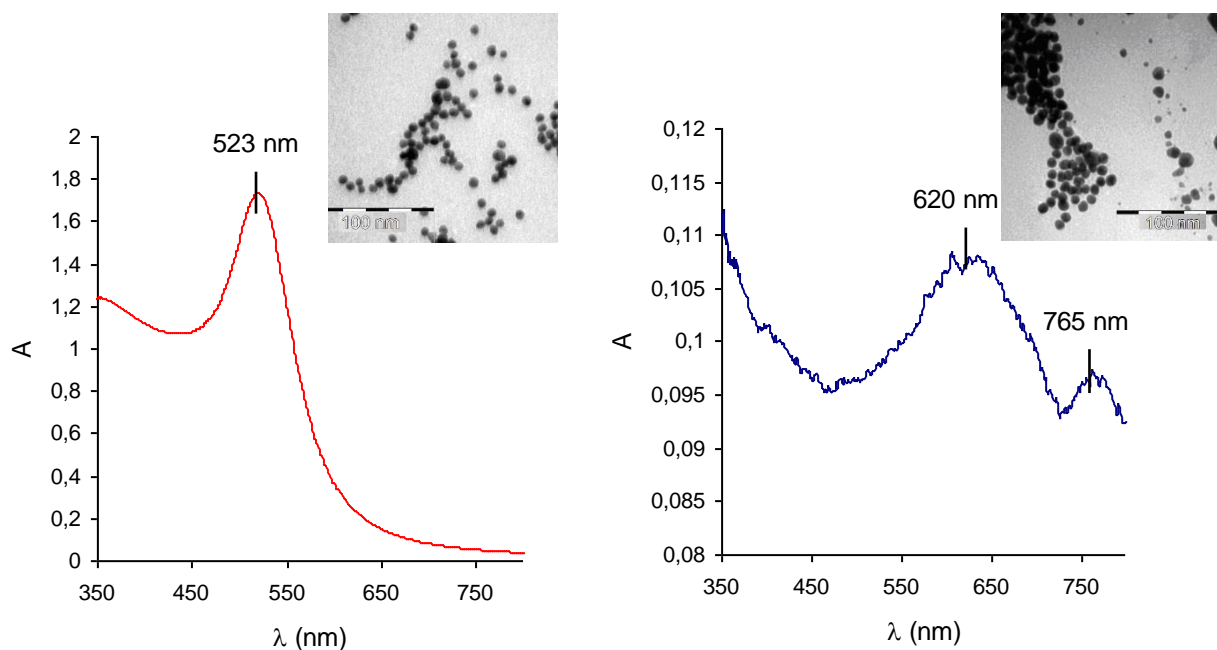
50. ábra: A különböző merítési idővel készített LYZ/Au nanofilmek abszorbanciája a rétegszám növelésével

A filmekben mért spektrumokból az is feltűnik, hogy a plazmon csúcs maximuma vörös eltolódást szenved, a szol bordó színe megváltozik a lizozim hatására. A vékonyrétegekben a szol kék színnel jelenik meg, ill. a 20 és 30 réteges lizozim/Au vékonyrétegek esetében ráeső fényben az aranytükör kialakulása is megfigyelhető (51. ábra), ami arra utal, hogy a további rétegek épülés során a film felülete egyre simább lesz. A rétegszám növekedésével, 20 kettősrétegtől, 74 nm rétegvastagságtól kezdődően az AuNR-ék összefüggő réteget alkotnak, ezáltal jól reflektáló aranytükör képződik az üveglap felszínén.



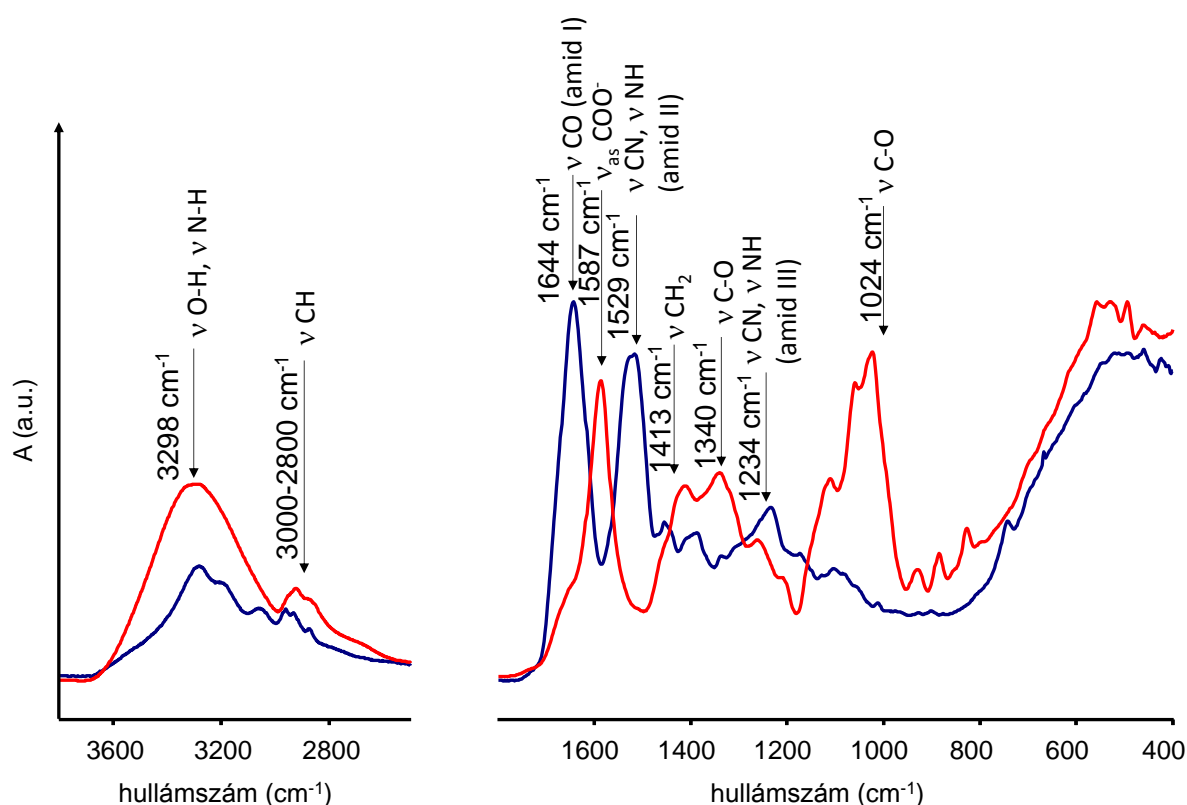
51. ábra: A LYZ/Au (0,001 m/V% - 1 mM, pH = 6,2) filmekről áteső (a) és ráeső (b) fényben készített fényképek

A vörös-kék színváltozást a lizozim jelenléte okozza, az arany részecskék lizozim hatására aggregálnak. Spektrofotometriás és TEM méréseket végeztem ennek bizonyítására úgy, hogy a kiindulás szolhoz lizozim oldatot adagoltam (50. ábra).



52. ábra: Az arany szolról lizozim nélkül és lizozim jelenlétében felvett spektrum és TEM felvétel ($c_{Au} = 1 \text{ mM}$, $c_{LYZ} = 0,01 \text{ m/V\%}$, Au:LYZ = 1:20)

A TEM, a fényképek és a spektrumok egyaránt bizonyítják a lizozim hatására létrejövő aggregátumok jelenlétét. A TEM felvétel tanúsága szerint a lizozim aggregátumok formájában rendezik az arany nanorészecskéket. A két plazmon csúcs jelenléte pedig rudak, vagy – mint ez esetben is – 2 dimenziós aggregátumok előfordulását mutatja. A kisebb hullámhosszúságú csúcs eltolódik 523 nm-ről 620 nm-re, valamint egy új csúcs (765 nm) is megjelenik. A két plazmon csúcs a gömb-alakú részecskék anizometrikus részecskehalmozaként viselkedő aggregációjára utalnak, amint azt korábbi tanszéki publikációkban bemutattunk [92,122]. Az AuNR aggregáció több módszerrel történő igazolása mellett vizsgáltam a LYZ fehérje szerkezetében/konformációjában történő változást az AuNR-kel való kölcsönhatás eredményeképpen. Az $n = 30$ kettősréteg LYZ/Au nanofilm üveglapon létrehozott vékonyrétegének IR spektrumát a LYZ fehérje porminta és a LYZ: Au 20:1 arányban összemért – ezáltal aggregáltatott – formájával hasonlítottam össze (53. ábra).

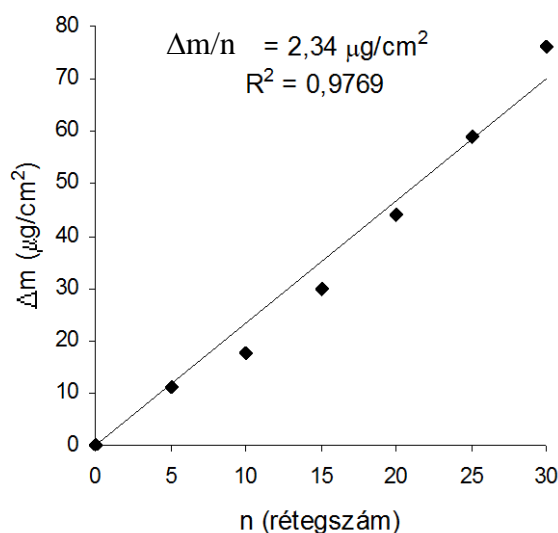


53. ábra: Az $n = 30$ réteg LYZ/Au nanofilm IR spektruma (LYZ – kék, LYZAu – piros)

A fehérjére jellemző jellegzetes csúcsok, az amid I és II sávok az 1600-1700 cm⁻¹ és 1500-1600 cm⁻¹ hullámszám tartományban jelennek meg. Az amid I csúcs különösen érzékeny a fehérjék másodlagos szerkezetben történő változásokra. Ez a sáv 1650 cm⁻¹ körül a C = O nyújtó

rezgésének tulajdonítható, míg az 1530 cm^{-1} hullámszámnál jelentkező sáv a N-H rezgéstől ered. Ennek a csúcsnak az 1644 cm^{-1} -nél jelentkező maximuma β -redő szerkezetet jelez. A legegységelműbb jele a másodrendű szerkezet megváltozásának az amid I sáv eltolódása. A vékonyrétegre kapott IR spektrumon kis intenzitással megjelenik az amid I sáv, melynek intenzitás maximuma 4 cm^{-1} -el eltolódik, ami a fehérje szerkezetében történő változást igazolja. Az intenzitás jelentős csökkenését megmagyarázza a tömbfázisú mintákhoz képest a vékonyrétegben jelenlévő kisebb mennyiség. Emellett azonban sokkal szembetűnőbb változás az amid sávok hiányában egy köztes hullámszámnál megjelenő nagy intenzitású csúcs, a karboxilátion aszimmetrikus vegyértékrezgése mely a fehérje konformációjában történő jelentős változást támasztja alá.

A filmek rétegenkénti épülését QCM módszerrel is követtem. A kísérletek során ugyanúgy jártam el, mint a korábbiakban, csak ez esetben a hordozó a QCM arannyal borított kvarckristálya volt. A 54. ábrán látható, hogy egy kettősréteg tömegnövekedése – természetesen – nem egyformán járul hozzá a kétféle komponens: az Au nagyobb növekményt okoz. Amennyiben ugyanazon filmalkotó rétegszám-növekedését, vagy a kettősréteg épülését vizsgáljuk, az eredmény szintén lineáris növekedést mutat. Az átlagos tömegnövekedés egy lizozim/Au rétegre $2,9\text{ }\mu\text{g/cm}^2$.

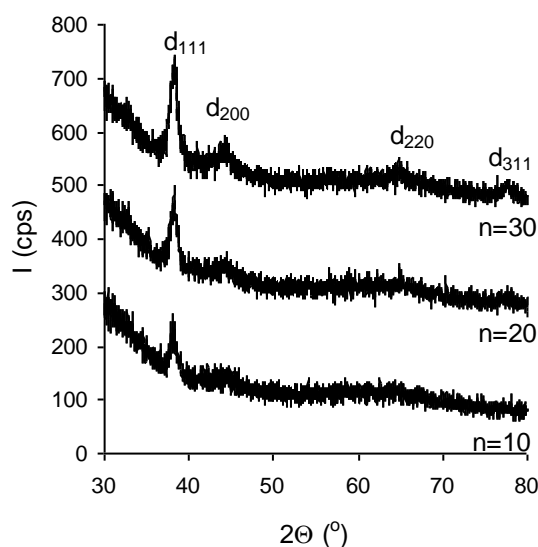


54. ábra: QCM-el meghatározott tömegnövekedés a rétegszám függvényében ($c_{\text{Au}} = 1\text{ mM}$, $c_{\text{LYZ}} = 0,001\text{ m/V\%}$, $\text{pH} = 6,2$)

A QCM mérések alapján 10 perces merítési időt alkalmazva minden egyes kettősréteg felépülésével átlagosan $2,9\text{ }\mu\text{g/cm}^2$ -el nő a felületi koncentráció, míg 1 órás adszorpciós idővel $8,1\text{ }\mu\text{g/cm}^2$, vagyis $3,2\text{ nm}$ -ről $9,0\text{ nm}$ -re nő egy kettősréteg hozzájárulása a filmhez.

Elmondható, hogy a mérési idő 50 perces növelésével a rétegvastagság 2,8-szorosára nő. Ez arra utal, hogy nem csupán elektrosztatikus kölcsönhatások játszanak szerepet a film szerkezetének kialakításában, hanem az Au-SH kovalens kötés és másodrendű kötőerők is.

A rétegek épülését XRD módszerrel is követtem. A diffraktogramokon megjelennek a lapcentrált köbös aranyra jellemző reflexiók (JCPDS kártya 40784), melyek intenzitása a rétegszám növekedésével nő (55. ábra). A réteget alkotó részecskék mérete is meghatározható a Scherrer-egyenlet alapján. Az így meghatározott részecskeméret jó egyezést mutat a TEM alapján kapott értékekkel ($d_{\text{átl.}} = 11,27 \text{ nm}$, 47. ábra).

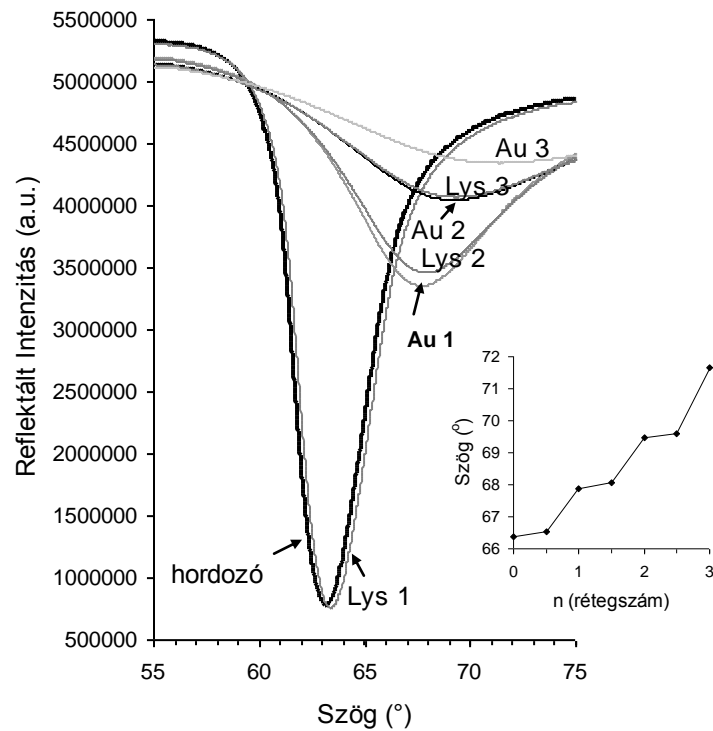


55. ábra: A különböző rétegszámú lizozim/Au filmekről készített XRD mérés

9. Táblázat: A LYZ/Au vékonyrétegek XRD mérésének adatai

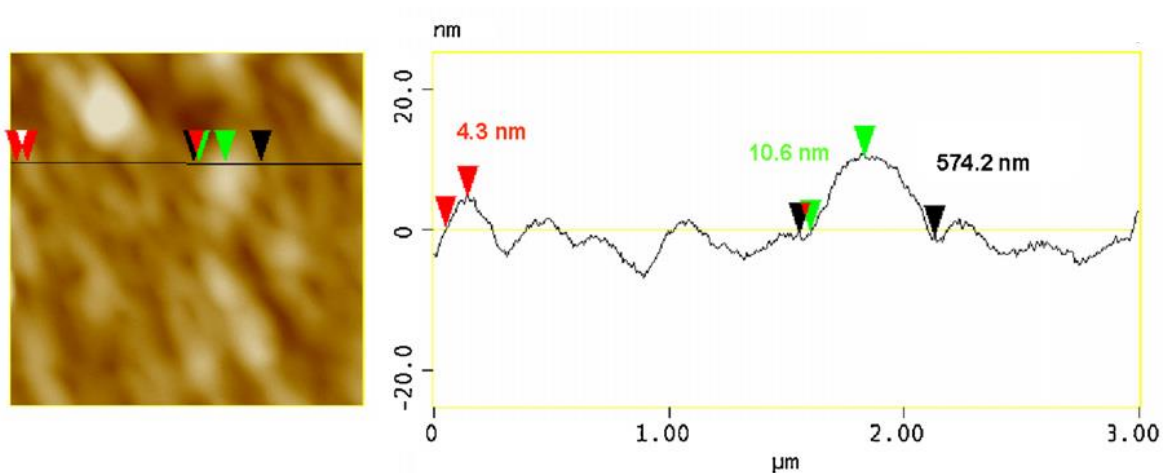
n	2 Θ (°)	D (nm)	I (cps)
10	38,04	11,3	261
20	38,2	11,2	301
30	38,2	10,4	344

A QCM és UV-látható spektrofotometriás mérésekhez hasonlóan az SPR eredmények is mutatják az arany nagyobb hozzájárulását a kettősrétegekhez. A következő ábrán az egyes rétegeknél mért szögeltolódást ábrázoltam a rétegszám függvényében. Megközelítőleg $19,2 \text{ } 2\Theta^\circ$ eltolódás megfelel $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ lizozim adszorpciójának a hordozó kvarc kristályon, míg ugyanez $1,9$ az aranyra. Ha nem a kettősréteget, hanem csak a lizozim vagy arany megkötődését vizsgáljuk, akkor ebben az esetben is lineáris rétegepülést tapasztalunk (56. ábra).



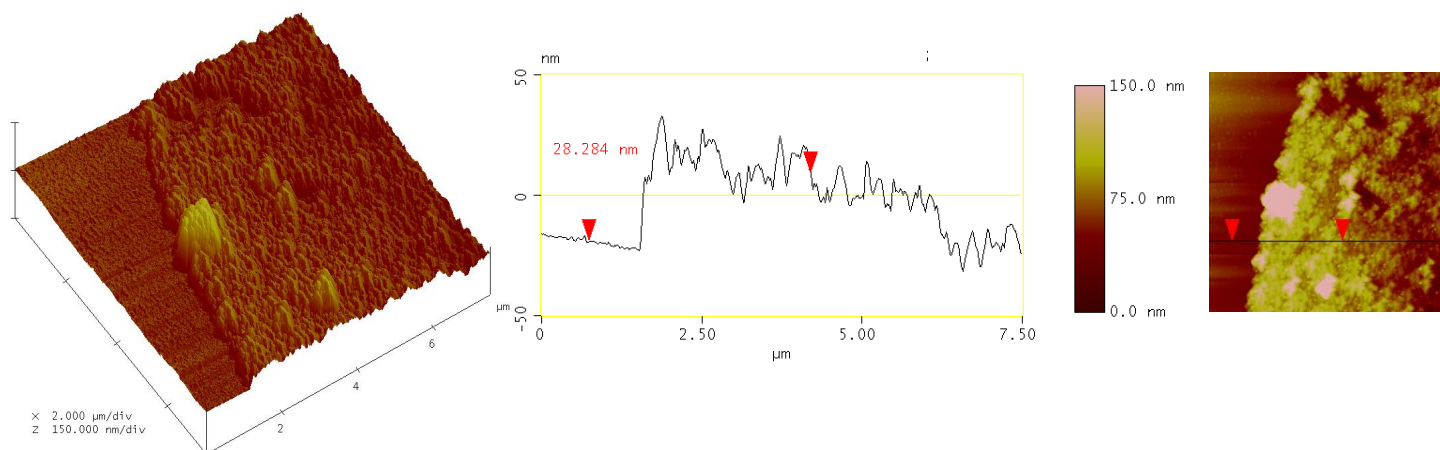
56. ábra: Az SPR spektrumok és a szögeltolódás mértéke a rétegszám függvényében ($c_{Au} = 1$ mM, $c_{LYZ} = 0,001$ m/V%, pH = 6,2)

Az LYZ/Au vékonyrétegek morfológiáját AFM-el jellemeztem, egy tipikus felvétel keresztmetszeti képpel látható az 57. ábrán. Az AFM vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a filmek felülete viszonylag sima, néhány nm magas és több száz nm széles dombokkal. Egy $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ terület érdessége 31,6 nm. Az AFM-el meghatározott felületi érdesség adatok és a tükröző felület megjelenése is a film felületének homogénebbé változását igazolják, a 30 rétegszámú film érdessége 31,3 nm, szemben a 10 kettősrétegű filmre kapott 56 nm-es értékkel.



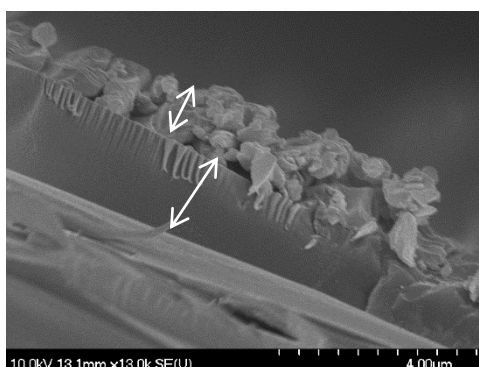
57. ábra: Az $n = 30$ réteg LYZ/Au film AFM képe és keresztmetszeti rajza

A filmek rétegvastagságát több módszerrel is meghatároztam köztük direkt, SEM és AFM mérésekből, valamint közvetett módszerekkel, XRD, QCM és spektrofotometriás mérésekből számolva.



58. ábra: A LYZ/Au nanofilm rétegvastagságának meghatározása AFM-mel

Ha a filmet hordozóval együtt eltörjük, és a metszeten SEM mérést végzünk, szintén meghatározhatjuk a rétegvastagság értékét (59. ábra).



59. ábra: A film rétegvastagságának meghatározása SEM-el

A kapott rétegvastagság értékeket az 10. táblázatban foglaltam össze. Ha a QCM vagy AFM mérésből meghatározottat összevetjük a 400 nm hullámhosszúsnál leolvasott abszorbanca értékéből számolttal, akkor jó egyezést kapunk.

10. táblázat: A különböző rétegszámú filmekre meghatározott rétegvastagság és porozitás értékek

n	t _{A400nm} (nm)	t _{QCM} (nm)	t _{SEM} (nm)	t _{AFM} (nm)	ε
10	33	17	430±30	32	0,47
20	74	43	730 ± 90	74	0,36
30	118	75	1120 ± 140	126	0,40

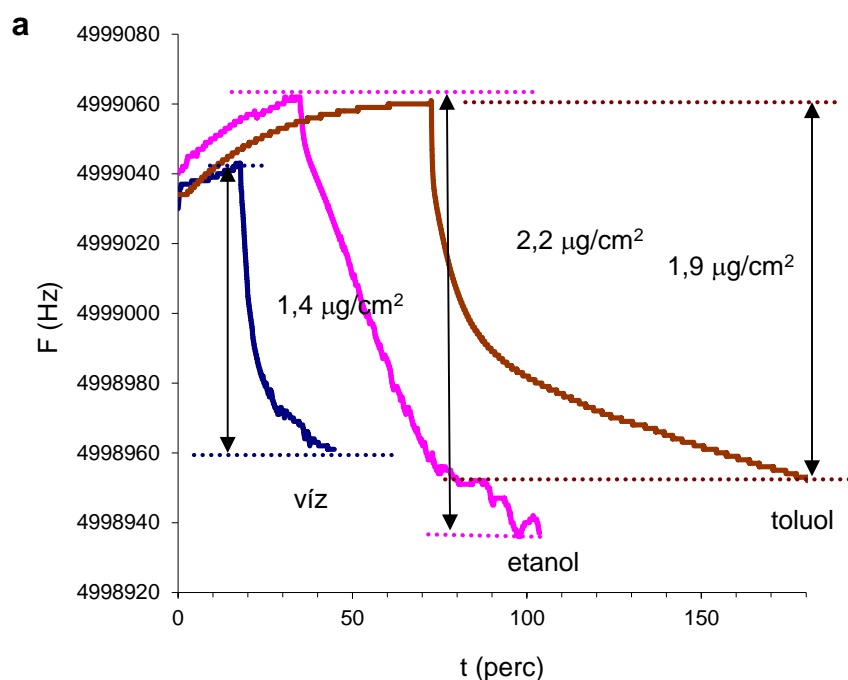
Az AFM és QCM rétegvastagságok közötti eltérést megmagyarázza a pórusok jelenléte, a QCM-el ugyanis tömör rétegeket feltételez, míg az AFM a valós, pórusos szerkezetet „látja”. A porozitás számítására ez esetben alkalmas képlet a következő:

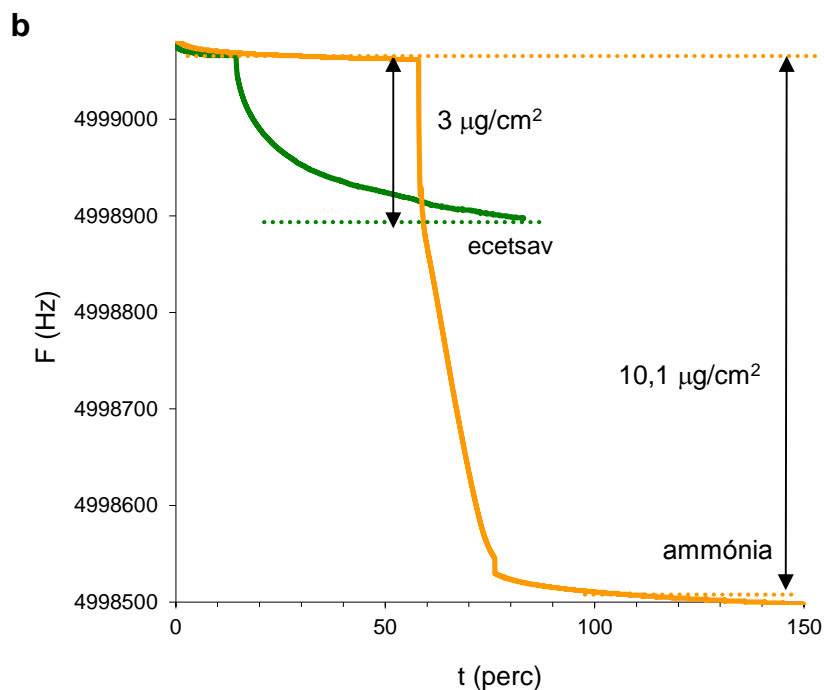
$$\varepsilon = \frac{V_t - V_{QCM}}{V_t} = \frac{t_{AFM} - t_{QCM}}{t_{AFM}} \quad (13)$$

Ahol V_t a teljes térfogat, t_{AFM} az AFM felvételeken alapuló rétegvastagság, V_{QCM} és t_{QCM} a QCM alapján meghatározott térfogat illetve rétegvastagság. A fenti képlet alapján egy $n = 30$ LYZ/Au kettősréteget tartalmazó filmre adott értéke 0,4, azaz 40 %. A SEM mérésből származó értékek nagyságrendi eltérést mutatnak, mely a film laza szerkezetével magyarázható, mely a hordozó törése során feltorlódott a törésvonalon, mint azt az 59. ábra is mutatja. A meghatározott rétegvastagság abszorbanca és AFM vizsgálatok alapján is ~ 120 nm egy $n = 30$ kettősrétegű LYZ/Au nanofilm esetében, ami átlagosan 3,1 nm vastagságú Au rétegből és egy 0,8 nm vastagságú lizozim rétegből áll ($K_{LbL} = 3,9 - \text{nm}/n\#$). Az egy-egy rétegre kapott t értékek alapján nem alakul ki egy teljes Au réteg, a K_{LbL} értéke kisebb, mint a részecske ill., a fehérjegyombolyag átmérője. A LYZ réteg vastagsága megfelel egy szénlánc vastagságának, tehát a fehérje a LYZ/Au kettősrétegekben a felületi erők hatása miatt kigombolyodott formában van jelen. A LYZ réteg vastagsága átlagosan kisebb, mintha két réteg szénlánc alakulna ki egy merítési ciklussal a felületen, másrészt a fehérjelánc a funkciós csoportjainak – egy alkiláncnál – nagyobb helyigénye miatt.

3.3.A LYZ/Au kettősrétegek alkalmazása szenzorként

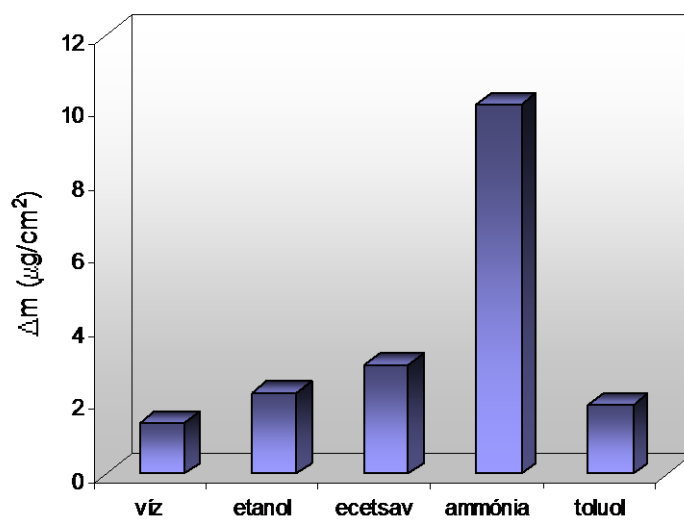
A 30 kettősréteget tartalmazó filmek adszorpciós tulajdonságait QCM-el teszteltem különböző, poláris és apoláris molekulák segítségével. A kvarckristályra épített filmet az adszorbátum telített gőzébe helyeztem. Az adszorpció reverzibilis volt minden esetben, vagyis az adszorbátum nitrogén gázárammal eltávolítható a tesztelés után. Valamennyi időre szükség van, hogy N_2 áramban beálljon az egyensúly (pl. kb. 15 percre a 60. ábra esetében, hogy megkapjuk a 30 rétegre jellemző frekvenciaértéket. A telített gőz expozíció hatására ez a frekvencia jelentősen lecsökken, amint vizet, etanol, vagy toluolt öntünk a mérőcella alapjába. A frekvenciaváltozás az ammónia gőz esetében sokkal kifejezettebb, mint a savas gőzöknél, egyrészt az ammónium-hidroxid nagyobb tenziója miatt, másrészt lehetséges, hogy a fehérje lúgos funkciós csoportjai elektrosztatikusan kötődik a citráttal stabilizált arany nanorészecskéket a vékonyrétegben. Így az aminosavak savas csoportjai szabadok, hogy elektrosztatikus kölcsönhatásba lépjenek az ammóniával.





60. ábra: A 30 réteg LYZ/Au film (0,001 m/V% - 1 mM) adszorpciós tulajdonságának tesztelése

Az adszorbeált tömegeket összehasonlítottam a különböző adszorbátumok esetében (50. ábra).



61. ábra: A különböző gőzök adszorbeált mennyiségének összehasonlítása a QCM mérések alapján

A számított adszorbeált tömegeket összehasonlítottam a monomolekulás borítottsággal. A felületi borítottság (Θ) meghatározható a molekulák moláris felületigényének (a_m) ismeretében [109] az alábbi képlet alapján:

$$\Theta = \frac{\Delta m}{M} \cdot a_m \cdot 10 \quad (14)$$

Ahol Δm a felületi adszorbeált anyagmennyiség $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ -ben, a_m a molekula felületigénye m^2/mmol -ban [123] és M az adszorptívum moláris tömege. A 11. táblázatban feltüntettem a filmen megkötött gőzökre és ammóniára vonatkozó borítottság értékeket.

11. táblázat: A különböző adszorbeált anyagokra számított borítottság értékek 30 kettősréteg LYZ/Au nanohibrid film felületén

adszorbeált anyag	a_m^* (m^2/mmol)	Δm ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Θ	p_0 (Pa)	Θ/p_0 (1/Pa)
víz	102	1,41	1,32	53,3	$2,5 \cdot 10^{-3}$
ecetsav	174	3,00	1,45	1640	$8,8 \cdot 10^{-4}$
ammónia	78	10,1	7,72	15332	$5,0 \cdot 10^{-4}$
etanol	150	2,22	1,22	7866	$1,6 \cdot 10^{-4}$
Toluol	240	1,90	0,82	4000	$2,1 \cdot 10^{-4}$

*irodalmi adszorpciós mérésekből meghatározott felületigény adatok alapján számolt értékek [115]

A tanulmányozott molekulák közül az ammónia az, amely jelentősen meghaladja a monomolekulás borítottságot a karboxil-csoportokkal való kölcsönhatásának köszönhetően. A poláris gőzök adszorpciója kedvezményezettebb a hidrofil felületen, míg a felületmódosított réteges szilikátok aromás komponenseket kötnek meg. Ezért vizsgáltuk a toluol adszorpcióját, mivel a fehérjék hidrofil szegmenseket is tartalmaznak (β -redőket), hogy megvizsgáljuk az adszorpcióhoz való hozzájárulásukat. Egy lizozim/Au rétegre a hidrofil/hidrofób arány 1,61:1 a Θ adatok alapján. A gőzadszorpciós mérések alapján megállapíthatjuk, hogy a funkcionizált arany nanorészecskék megfelelő felületmódosítással alkalmasak gáz/gőz szenzorként való felhasználásra.

A táblázatban feltüntettem az egyes gőzök telített gőznyomás, illetve a borítottság gőznyomással korrigált értékeit $\Theta_{kor.}$, így realisabb képet kaptam az adszorpciós preferenciákra nézve. A korrigált értékek közül leginkább vízgőzre, majd savgőzre érzékeny a szenzor, amit megmagyaráz a lizozimban lévő lúgos funkciós csoportok nagyobb száma. A monomolekulás borítottságnál nagyobb értéket pedig a film pórusos szerkezete magyarázza. A szerves gőzökre a poláris molekuláknál jelentősen kisebb érzékenységet kaptam.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni a disszertációm létrejöttét mindazoknak, akik ebben segítségemre voltak. Elsősorban Dékány Imre Professzor Úrnak, hogy a tudományos tevékenységemhez szakmai és elméleti háttérrel biztosított és hogy mindvégig biztatott a dolgozat megírásában. Emellett szeretném megköszönni a Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék és az MTA-SZTE Szupramolekuláris és Nanoszerkezetű Anyagok Kutatócsoportja valamennyi dolgozójának azt, hogy kísérleti munkában, kérdéseimben, támogatásukkal segítségemre voltak.

Hálával tartozom a közös munkáért Dr. Kunné Dr. Pál Editnek, Posztósné Dr. Majzik Andreának, Aradi Tamásnak és Bujdosó Tamásnak, mely nemzetközileg jegyzett folyóiratban megjelent cikkhez vezetett, és dolgozatom részét képezik. Köszönöm a mérések során nyújtott önzetlen segítséget Varga Noéminek és Ráczné Kuhn Klárának. Sokat jelentet munkatársaim/barátaim kitartó támogatása: Dr. Szabó Tamás, Veres Ágnes, Lagdáné Szélpál Éva. Köszönöm a szakmai tanácsokat Dr. Sebők Dánielnek és Juhászné Dr. Csapó Editnek és Dr. Tombácz Etelkának.

Végül, de nem utolsósorban köszönettel tartozom régi és új családomnak, akik nélkül el sem jutottam volna idáig, illetve, hogy biztosították a dolgozat megírásához szükséges háttérrel.

Az anyagi támogatásért köszönettel tartozom az alábbi ösztöndíjprogramnak. A kutatás az Európai Unió és Magyarország támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú „Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése konvergencia program” című kiemelt projekt keretei között valósult meg.

VII. Felhasznált irodalom

- [1] J. Zhang, Z. Wang, J. Liu, S. Chen, G. Liu: Self-Assembled Nanostructures (Kluwer Academic/Plenum Publishers (2003) New York.
- [2] J.B. Schlenoff, S.T. Dubas, T. Farhat *Langmuir* 16 (2000) 9969-9969.
- [3] J. Cho, K. Char, J.D. Hong, K.B. Lee *Adv Mater* 13 (2001) 1076-1078.
- [4] S.S. Lee, J.D. Hong, C.H. Kim, K. Kim, J.P. Koo, K.B. Lee *Macromolecules* 34 (2001).
- [5] P.A. Chiarelli, M.S. Johal, J.L. Casson, J.B. Roberts, J.M. Robinson, H.L. Wang *Adv Mater* 13 (2001) 1167-1171.
- [6] S.M. Smith, H. B. Schlegel *Chem. Mat.* 15 (2003) 162-166.
- [7] B.P. Zhang, N.T. Binh, K. Wakatsuki, Y. Segawa, Y. Yamada, N. Usami, M. Kawaski, H. Koinuma *J. Phys. Chem. B.*, 108 (2004) 10899-10902.
- [8] P. Singh, A.K. Chawla, D. Kaur, R. Chandra *Mat. Lett.* 61 (2007) 2050-2053.
- [9] Tóth K., E.R. Gyurcsányi Szensorok az analitikai kémiában, *Magyar Tudomány* 12 (2002) 1614.
- [10] S.L.R. Barker, H.A. Clark, S.F. Swallen, R.Kopelman, A.W. Tsang, J.A. Swanson, *Anal. Chem* 71 (1999) 1767-1772.
- [11] A. Ceresa, E. Bakker, B. Hattendorf, D.Günther, E. Pretsch *Anal. Chem.* 73 (2001) 342-351.
- [12] H. Bayley, P.S. Cremer *Nature* 413 (2001) 226-230.
- [13] E. Katz, A.F. Bückmann, I. Willner *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 10752-10753.
- [14] T. Sokalski, A. Ceresa, T. Zwickel, E. Pretsch *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 11347-11348.
- [15] F.W. Scheller, U. Wollengber, A. Warsinke, F. Lisdat *Current Opinion in Biotechnology* 12 (2001) 35-40.
- [16] T. D. C. a. C. T. R. Group *N. Engl. J. Med.* 329 (1993) 977-986.
- [17] D.R. Thevenot, Tóth, R.A. Durst, G.S. Wilson *Pure and Applied Chemistry* 71 (1999) 2333-2348.
- [18] R. K. Iler *J Colloid Interf Sci* 20 (1965) 569-594.
- [19] G. Decher *Science* 277 (1997) 1232-1236.
- [20] G. Decher, J.B. Schlenoff: Multilayer Thin Film, Sequential Assembly of Nanocomposite Materials (2002) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- [21] N.A. Kotov, I. Dékány, J.H. Fendler *J. Phys Chem* 99 (1995) 13065-13069.
- [22] N.A. Kotov, I. Dékány, J.H. Fendler *Advaced Materials* 8 (1996) 637-641.
- [23] T. Szabó, A. Szeri, I. Dékány *Carbon* 43 (2005) 87-94.
- [24] N. Ábrahám, D. Sebők, Sz. Papp, L. Körösi, I. Dékány *Colloids a Surfaces A* 384 (2011) 80-89.
- [25] G. Decher, J.-D. Hong L., Winterton (CIBA-Vision) 223rd ACS National meeting April 7-11, 2002., Patent US 520 8111.
- [26] S. Shiratori, PLUSTO (Japan) the „Excellent Product Award“ of Nikkei (2001).
- [27] G. Decher *Popular Science* (2004) 36.
- [28] F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly: Handbook of Clay Science (2006)

- [29] E.L. Crepaldi, J.B. Valim *Quim Nova* 21 (1998) 300–311.
- [30] A. Fudala, I. Pálkó, I. Kiricsi *Inorganic Chem.* 38 (21) (1999) 4653–4658.
- [31] Y. You, H. Zhao, G.F. Vance *Colloid Surf A* 205 (2002) 161–172.
- [32] F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D. Tichit *Micropor Mesopor Mater* 39 (2000) 229–247.
- [33] S. Velu, K. Suzuki, M. Okazaki, T. Osaki, S. Tomura, F. Ohashi *Chemistry of Materials* 11 (1999) 2163–2172.
- [34] S. Miyata *Clays and Clay Minerals* 28 (1980) 50–56.
- [35] F. Kooli, V. Rives, M.A. Ulibarri *Materials Science Forum* 152–153 (1994) (Soft Chemistry Routes to New Materials), 375–378.
- [36] F. Kooli, V. Rives, M.A. Ulibarri *Inorganic Chemistry* 34 (1995) 5114–5121.
- [37] F. Kooli, W. Jones, V. Rives, M.A. Ulibarri *Journal of Materials Science Letters* 16 (1997) 27–29.
- [38] A. Béres, I. Pálkó, J.-C. Bertrand, J.B. Nagy, I. Kiricsi *J. of Molecular Structure* 410–411 (1997) 13–16.
- [39] E.L. Crepaldi, P.C. Pavan, J.B. Valim *Journal of the Brazilian Chemical Society* 11 (2000) 64–70.
- [40] R. Kun: Reaktív nanorészecskéket tartalmazó réteges szerkezetek és ultravékony filmek fotokatalitikus tulajdonságai (2006).
- [41] M. Intissar, R. Segni, C. Payen *J. Solid State Chem.* 167 (2002) 508–516.
- [42] R. Roto, G. Villemure *Electrochim. Acta* 51 (2006) 2539–2546.
- [43] S. Aisawa, H. Hirahara, F. H. Uchiyama *J. Solid State Chem.* 167 (2002) 152–159.
- [44] I. Dékány, F. Berger, K. Imrik, G. Lagaly *Colloid Polym Sci* 275 (1997) 681–688.
- [45] X. Zhang, Z. Wen *Mater. Lett.* 60 (2006) 1470–1474.
- [46] R.S. Jayashree, K.P. Vishnu *J. Power Sources* 107 (2002) 120–124.
- [47] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, R. Vivani *European Journal of Inorganic Chemistry* 10 (1998) 1439–1446.
- [48] F. Malherbe, C. Depe`ge, C. Forano, J.P. Besse, M.P. Atkins, B. Sharma, S.R. Wade *Appl Clay Sci* 13 (1998) 451–466.
- [49] A. Béres, I. Pálkó, I. Kiricsi, J.B. Nagy, Y. Kiyozumi, F. Mizukami *Appl. Catal A* 182 (1999) 237–247.
- [50] F. Cavani, F. Trifiro`, A. Vaccari *Catalysis Today* 11 (1991) 173–301.
- [51] Vaccari, A., 1998 *Catalysis Today* 41, 53–71.
- [52] X. Guo, F. Zhang, D. G. Evans, X. Duan *Chem. Commun* 45 (2010) 5197–5210.
- [53] K. Itaya, I. Uchida, V.D. Neff *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 162.
- [54] R.J. Mortimer *Chem. Soc. Rev.* 26 (1993) 147.
- [55] M. Kaneko *J. Macromol. Sci. Chem. A* 24 (1987) 357.
- [56] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, P. Veillet, M. Verdaguer *Nature* 378 (1995) 701.
- [57] H. J. Bruser, D. Schwarzenbach, W. Peter, A. Ludi *Inorganic Chemistry* 16 (1977) 2704.
- [58] A. A. Karayakin *Electroanalysis* 13 (2001) 813–819.

- [59] F. Herren, P. Fischer, A. Ludi, W. Haelg *Inorganic Chemistry* 19 (4): (1980) 956.
- [60] A.B. Bocarsly, S. Sinha *J. Electroanal. Chem.* 137 (1982) 157.
- [61] A.K. Jain, R.P. Singh, C. Bala *Anal. Lett.* 15 (1982) 1557.
- [62] L.M. Siperko, T. Kuwana *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 396.
- [63] I. Del Villar, I.R. Matias, F.J. Arregui, J. Echeverría, R.O. Claus *Sens. Actuators B* 108 (2005) 751.
- [64] R. Koncki, O.S. Wolfbeis *Sens. Actuators B* 51 (1998) 355.
- [65] M.P. O'Halloran, M. Pravda, G.G. Guilbault *Talanta* 55 (2001) 605.
- [66] S. Ravaine, C. Lafuente, C. Mingotaud *Langmuir* 14 (1998) 6347.
- [67] V.D. Neff *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 886.
- [68] N. Toshima, K. Liu, M. Kaneko *Chem. Lett.* 19 (1990) 485.
- [69] K. Itaya, T. Ataka, S. Toshima *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4767.
- [70] A.L. Crumbliss, P.S. Lugg, N. Morosoff *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4701.
- [71] A. Dostal, B. Meyer, F. Scholz, U. Schröder, A.M. Bond, F. Marken, S.J., Shaw *J. Phys.* 99 (1995) 2096.
- [72] N. Kimizuka, T. Asai, S. Ohno, K. Fujiyoshi, T. Kunitake *Surf. Sci.* 386 (1997) 245.
- [73] Y. Guo, A.R. Guadalupe, O. Resto, L.F. Fonseca, S.Z. Weisz *Chem. Mater.* 11 (1999) 135.
- [74] K. Honda, J. Ochiai, H. Hayasi *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1986) 168.
- [75] J. Turkevich *Gold Bulletin* 18 (1985) 3.
- [76] H. Chen, Y. Wang, Y. Wang, S. Dong, E. Wang *Polymer* 47 (2006) 763.
- [77] Y. Luo *Materials Letters* 61 (2007) 2164.
- [78] D. Andreescu, T.K. Sau, D.V. Goia *J. Colloid Interf. Sci.* 298 (2006) 742.
- [79] Y. Lou *Materials Letters* 61 (2007) 1039.
- [80] S.M. Saraiva, J.F. Oliveira, Control *J. Dispersion Science and Technology* 23 (2002) 837.
- [81] Y.Q. He, S.P. Liu, L. Kong, Z.F. Liu *Spectrochimica Acta Part A* 61 (2005) 2861.
- [82] S. Vial, I.P.-Santos, J.P.-Juste, L.M. Liz-Marzán *Langmuir* 23 (2007) 4606-4611.
- [83] A. Szalai, Á. Sipos, E. Csapó, L. Tóth, M. Csete, I. Dékány *Plasmonics* 8 (2013) 53-62.
- [84] J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, P. Mulvaney *Coordination Chemistry Reviews* 249 (2005) 1870-1901.
- [85] J.R. Lakowicz: *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer (2006).
- [86] T.F. Jaramillo, S.H. Baeck, B.R. Cuenya, E.W. McFarland *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 7148.
- [87] J. Strunk, K. Kähler, X. Xia, M. Comotti, F. Schüth, T. Reinecke, M. Muhler *Appl. Catal. A* 359 (2009) 121.
- [88] J.H. Park, Y.T. Lim, O. O. Park, J.W. Yu, Y.C. Kim *Chem. Mater.* 16 (2004) 688.
- [89] G. Yang, R. Yuan, Y.Q. Chai *Colloid. Surf. B: Biointerf.* 61 (2008) 93.
- [90] Z.-X. Zhao, H.-C. Wang, X. Qin, X.-S. Wang, M.-Q. Qiao, J.-I. Anzai, Q. Chen *Colloid. Surf. B* 71 (2009) 102-106.
- [91] Ö.F. Karatas, E. Sezgin, Ö. Aydin, M. Culha *Colloid. Surf. B* 71 (2009) 315-318.

- [92] A. Majzik, R. Patakfalvi, V. Hornok, I. Dékány *Gold. Bull.* 42 (2009) 113-123.
- [93] C.A.-Orozo, J.G. Lui. M.W. Knight, Y.Wang, J.K. Day, P. Nordlander, N.J. Halas *Nano Lett.* 14 (2014) 2926-2933.
- [94] T.S. Hauk, T.L. Jennings, T. Yatsenko, J.C. Kumaradas, W.C.W. Chan *Adv. Mater.* 20 (2008) 3838.
- [95] D. Pissuwan, S. M. Valenzuela, M. B. Cortie *Trends in Biotechnology* 24 (2006) 62-67.
- [96] D.F. Evans, H. Wennerström: The colloidal domain. Where physics, chemistry, biology and technology meet. (1994) VCH publisher, USA
- [97] B. Porstmann, K. Jung, H. Schmechta, U. Evers *Clin. Biochem.* 22 (1989) 349-355.
- [98] R. Pascual, J. Gee, S. N. Finch *Eng. J. Med.* 289 (1973) 1074-11074
- [99] G. Horpacsy, J. Zinsmeyer, K. Schroder, M. Mebel *Clin. Chem* 24 (1978) 74-79.
- [100] C. Serra, F. Vizoso, L. Alonso, J.C. Rodríguez, L.O. González, M. Fernández, M.L. Lamelas, L.M. Sánchez, J.L. García-Muniz, A. Baltasar, J. Medrano *Breast Cancer Res.* 4 (2002) R16.
- [101] J. Anzai, Y. Kobayashi, N. Nakamura, M. Nishimura, T. Hoshi *Langmuir* 15 (1999) 221.
- [102] T. Hoshi, S. Akase, J. Anzai *Langmuir* 18 (2002) 7024.
- [103] F. Caruso, H. Möhward *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 6039.
- [104] K. Sato, Y. Imoto, J. Sugama, S. Seki, H. Inoue, T. Odagiri, T. Hoshi, J. Anzai *Langmuir* 21 (2005) 797.
- [105] A. Yu, Z. Liang, F. Caruso *Chem. Mater* 17 (2005) 171.
- [106] Z. Qi, I. Honma, M. Ichihara, H. Zhou *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 377.
- [107] Y. Su, C. Li *Applied Surface Science* 254 (2008) 2003-2008.
- [108] H.-P. Looock, P.D. Wentzel *Sensors and Actuators B* 173 (2012) 157-163.
- [109] E. Pál, V. Hornok, D. Sebők, A. Majzik, I. Dékány *Colloids and Surfaces B* 79 (2010) 276-283.
- [110] Á. Patzkó, I. Dékány *Colloids and Surfaces A* 71 (1993) 299.
- [111] E. Tombácz, M. Szekeres *Appl. Clay Sci.* 34 (2006) 105-124.
- [112] M.R. Kang, H.M. Lim, S.C. Lee, S.-H. Lee, K.J. Kim *AZO materials* 10.2240/azojomo0127.
- [113] D. Volodkin, R. von Klitzing *Current Opinion in Colloid and Interface Sci.* 19 (2014) 25-31.
- [114] G. Schneider, G. Decher *Nano Lett.* 4 (10) (2004) 1832-1839.
- [115] M. Pyrasch, B. Tieke *Langmuir* 17 (2001) 7706.
- [116] T. Uemura, S. Kitagawa *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 7814.
- [117] M. Pyrasch, B. Tieke *Adv. Mater.* 13 (2001) 1188.
- [118] A.A. Karyakin, E.A. Purganova, I.A. Budashov, I.N. Kurochkin, E.E. Karyakina, V.A. Levchenko, V.N. Matveyenko, S.D. Varfolomeyev *Anal. Chem.* 76 (2004) 474.
- [119] A.L. McClellan, H.F. Harnsberger *J. Coll. Interf. Sci.* 23 (1967) 577.
- [120] F. Ricci, G. Palleschi *Sensors and Bioelectronics* 21 (2005) 389-407.
- [121] H-P. Looock, P.D. Wentzell *Sensors and Actuators B* 173 (2012) 157-163.

[122] A. Szalai, Á. Sipos, E. Csapó, L. Tóth, M. Csete, I. Dékány *Plasmonics* 8 (2013) 53-[123] A.L. McLellan, H.F. Harnsberger, Cross-sectional Areas of Molecules Adsorbed on Solid Surfaces *J. Coll. Interf. Sci.* 23 (1967) 577-599.

VIII. Összefoglalás

Az önszerveződő nanorészecskék és polielektrolitok kölcsönhatását tanulmányoztam vizes közegű diszperz rendszerekben. Kísérleteim során igazoltam, hogy a különböző kémiai szerkezettel és morfológiával jellemezhető komponensek fajlagos töltése kvantitatív adatokat szolgáltat az önrendeződő rétegek építéséhez. A filmalkotó kolloid részecskék töltését (q) ismert töltésmennyiségű tenziddel, részecskével vagy makromolekulával titrálva határoztam meg. A koncentrációarányok alkalmas megváltoztatásával – a fajlagos töltés-arányok ismeretében – változtatható a rétegek vastagsága és homogenitása. Az ún. immerziós bemerítéses módszerrel létrehozott filmek vastagságát a bemerítések számának és a komponensek fajtájának függvényében a 10-850 nm tartományban szabályoztam. Az LDH vékonyrétegek esetében a filmalkotó két komponens töltésarányát széles tartományban változtattam, ahol $Q_{PSS}/Q_{LDH} = 300-500$, $Q_{hektorit}/Q_{LDH} = 15-65$ és $Q_{SiO_2}/Q_{LDH} = 10-40$. A mikroszkópos módszerekkel kapott képek révén megfigyeltem, hogy homogén kettőshidroxid rétegek keletkezéséhez legalább 50-szeres kötőanyag felesleg kell. A SiO_2 szol esetében ezért nem kaptam összefüggő rétegeket, mert a SiO_2 mennyisége (0,25; 0,5 és 1 %) nem elegendő a megfelelő töltésfelesleg kialakításához. Az ily módon kapott rétegvastagság értékeket összevetettem más módszerekkel (QCM, SEM, AFM) alapján kapott eredményekkel. Az abszorbanancia-mérésekből meghatározott értékek a valós rétegvastagság értékeket (AFM, SEM) ~20 %-al meghaladják, mivel nem veszi figyelembe a filmek porozitását, ezért a felületinél nagyobb ρ és ezáltal t értékeket ad.

A kettős hidroxid filmek esetében a komponensek kiindulási koncentrációjától függően 0,03-0,6 % LDH épül be a rétegekbe, ha negatív töltésű PSS-t vagy hektoritot, vagy SiO_2 szolt alkalmazunk az ellentétes töltésű a rétegekben. A becsült mennyiségek alapján megállapítottam, hogy az LDH/PSS rétegekre a töltés ekvivalencia alapján következtetett ($Q_{mért}^s$) és a monoréteges borítottság alapján geometriai szempontok alapján számolt értékek jól egyeznek, a számolt érték alapján a PSS áttölti az LDH réteget. A hektorit és az SiO_2 filmekre a monomolekulásnál kisebb borítottság a rossz egyezés magyarázata. A hektoritot vagy SiO_2 -ot tartalmazó LDH-filmek esetében a rétegmodell alapján számolt értékek nagyságrendekkel kisebbek, mint a mért adatok, tehát az elméletihez képest számottevően kisebb mennyiség épül be a rétegekbe, a borítottság a monomolekulásnál kisebb.

A rétegvastagság meghatározási eredményekből kitűnik, hogy a polimerrel készített rétegek sokkal vastagabbak (~500 – 740 nm), mint a hektorittal, vagy SiO_2 -dal készített

hibridekre kapott 60-180 nm értékek. A PSS egy nagyságrenddel nagyobb fajlagos töltésével és a polimer lánc flexibilitásával és a felületi hurkok jelenlétével magyarázható a filmek vastagságában is megjelenő egy nagyságrend különbség. A hektorit és SiO_2 vékonyrétegek esetében viszont a másodlagos kötőerők szerepe a meghatározó. A deszt. vizes mosás után ugyanis egy laza elektrosztatikus kettősréteg képződik a hordozón. A vékonyréteg önszerveződés mechanizmusának megismeréséhez fontos információt ad a rétegszám függvények alakjának vizsgálata. Az LDH-PSS filmek esetében alkalmazott töltésfelesleg erős kettős hidroxid-poliion komplex képződését eredményezi nagy töltéssűrűségnél, ami vastag, stabil lineárisan épülő rétegeket eredményez. A merítési idő növelése 10 percről 1 órára, nincs hatással a képződő rétegek vastagságra, mivel az elektrosztatikus adszorpciós folyamat 10 perc alatt lejátszódik, ezután a borítottság tovább nem nő. Az LDH-hektorit vékonyrétegek épülése az első néhány réteg kiépülése után ($n \leq 4$) lineárisról exponenciálisra ($\ln y = 0,19x - 4,27$ változik), ebben az esetben a másodrendű kötőerők szerepe (a deszt. vizes mosás által) sem elhanyagolható, másrészt mivel a szigetszerű kezdeti épülés miatt megnövekszik a film felülete, ami eleinte nagyobb anyagmennyiség megkötődését eredményezi. A SiO_2 filmek esetében a rétegvastagság másodfokú függvény szerint nő a rétegszámmal, amit a gömb alakú részecskéken való héj-szerű borítás (a gömbfelszín-sugár négyzetes összefüggése) indokol.

Doktori munkám során különböző módszerekkel állítottam elő ún. berlini kék nanorészecskéket, melyek H_2O_2 szenzorként ismereteseek. Stabilizálószer nélkül a Fe^{3+} ion és $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ reakciójában H_2O_2 jelenlétében ülepedő, ~180 nm-es részecskék képződnek, ezért a stabilitás növelése érdekében különböző polielektrolit, PAH, PDDA, PSS, PVP és PVA hozzáadásával csökkentettem a részecskeméretet és növeltem a stabilitást, hogy a további, szenzorként való alkalmazásra megfelelő BK szolokat kapjak. Így a polimer fajtájától és mennyiségétől függően különböző átmérőjű ($d_{\text{átl.}} = 4-40$ nm) részecskéket állítottam elő. A részecskeméret csökkenésével exponenciálisan nő a fajlagos felület és a nagyobb felülettől nagyobb gőzadszorpciós kapacitás várható a későbbi alkalmazás szempontjából. A PVP-vel stabilizált szol esetében a monomer/ Fe^{2+} arányát szisztematikusan növelve exponenciálisan csökkent a keletkező $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ részecskék mérete, 182 nm-ről 18 nm-re. A részecskeméret-csökkenéssel párhuzamosan abszolút értékben növekszik a szol kolloid stabilitására jellemző ζ -potenciál értéke -38 mV-ról -68 mV-ra. A megfigyelés azzal magyarázható, hogy a csapadékképződés során keletkező részecskék méretét meghatározó folyamatok közül – a gócképződés és a gócnövekedés – a polimer jelenlétében a gócnövekedés sebessége csökken, ezáltal kisebb részecskék keletkeznek, melyeket a polimerlánc sztérikus stabilizál. A sztérikus stabilizálást a dolgozatomban egy rajz formájában modelleztem is.

Az általam előállított BK NR vékonyrétegeket az irodalomban elterjedt H_2O_2 szenzor alkalmazáson kívül savgázok érzékelésében is teszteltem. A 20:1 PVP-BK részecske 0,25 m/V%-os PAH polimerrel rögzített LbL kettősrétege ITE elektródákon hatékony szenzornak bizonyult H_2O_2 , ecetsav és HCl gőzének érzékelésében. A BK-módosított elektródák redox rendszerekben a $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ elektronátmenetnek köszönhetően vezetnek, másrészt pH érzékenyek, ezért alkalmazhatóak savgázok érzékelésében is. A sósav és ecetsav oldatokból koncentrációsorozatot készítettem, így meghatároztam a szenzoraim érzékenységet is. A 0,5 mg/cm^2 felületi borítottságú PAH/BK szenzor, különböző koncentrációjú gázokra (5-50000 ppm tartományban) adott áramerősség jel válaszait mértem – 0,1-2 V egyenfeszültség alkalmazása mellett –, így olyan szenzogramokat kaptam, melyek minden esetben telítési jelleget mutattak. A PAH/BK hibrid film szenzorral H_2O_2 -ra meghatározott legkisebb érzékelhető koncentráció (LOD) H_2O_2 -ra 20 ppm, míg ecetsavra LOD = 22 ppm.

A Na-citráttal stabilizált Au szol negatív felületi töltésű a lizozim fehérje pozitív töltésű (iep: pH = 9,3) ha pH = 6,2 ezért LbL nanohibrid film építésére alkalmas. Az elektrosztatikus vonzáson túlmenően a lizozim fehérjében lévő cisztein aminosavak tiol funkciós csoportjai is hozzájárulhatnak az önszerveződő szerkezet képződéséhez. Az ultravékony rétegek épülését fényabszorpciós, QCM és SPR mérésekkel ellenőriztem, ezáltal pontos adatokat kaptam a filmalkotó komponensek 1-1 réteghez való mennyiségi hozzájáruláshoz. A spektrofotometriás mérések során megállapítottam, hogy a 30-120 nm-es ultravékony filmek vastagsága lineárisan nő a bemeztési rétegszámmal, vagyis a kigombolyodott fehérje töltését az AuNR kompenzálni tudja. A QCM mérések alapján 10 perces merítési időt alkalmazva minden egyes kettősréteg felépülésével átlagosan 2,9 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ -el nő a felületi koncentráció, míg 1 óras adszorpciós idővel 8,1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, vagyis 3,2 nm-ről 9,0 nm-re nő egy kettősréteg hozzájárulása a filmhez. Elmondható, hogy a bemeztési idő növelésével a rétegvastagság 3-szorosára nő. A meghatározott rétegvastagság az abszorbancia eredmények alapján számított és AFM vizsgálatok alapján meghatározva is ~ 120 nm egy $n = 30$ kettősrétegű LYZ/Au nanofilm esetében, ami átlagosan 3,1 nm vastagságú Au rétegből és egy 0,8 nm vastagságú lizozim rétegből áll ($K_{\text{LbL}} = 3,9 - \text{nm}/n\#$). Az egy-egy rétegre kapott t értékek alapján nem alakul ki egy teljes Au réteg, a filmépülési konstans értéke kisebb, mint a részecske ill., a fehérjegombolyag átmérője. A LYZ réteg vastagsága átlagosan kisebb, mintha két réteg szénlánc alakulna ki egy merítési ciklussal a felületen, másrészt fehérjelánc a funkciós csoportjainak – egy alkilláncnál – nagyobb helyigénye miatt. Tehát a fehérje oldatfázisú konformációja LYZ/Au kettősrétegekben megváltozik, ezt IR mérésekkel is igazoltam.

A fehérje konformációváltozásával együtt az AuNR optikai, morfológiai tulajdonságai is megváltoznak a nanohibrid rétegekben. Az eredetileg borvörös színű arany-szol a LYZ/Au rétegekben kék színnel jelenik meg, melyet az arany-lizozim kölcsönhatás miatti aggregációval magyaráztam. Összehasonlításként elvégeztem a LYZ/Au folyadékfázisú kísérlete is bizonyítja, mivel a kiindulási szolra jellemző λ_{\max} érték 530 nm-ről 620 nm-re változik. Megjelenik egy új, 765 nm-es maximummal rendelkező csúcs, ami aggregált anizomertikus AuNR-ék jelenlétét igazolja LYZ: Au = 1:20 aránynál. A TEM képeken is megfigyelhető a részecskék egymáshoz való kapcsolódása, és a látható abszorpciós spektrum is a részecske-aggregációt támasztja alá. A szol színének változása mellett egy másik érdekes effektus is megfigyelhető a LYZ/Au nanofilm épülése során. A rétegszám növekedésével ugyanis, 20 kettősrétegtől, 74 nm rétegvastagságtól kezdődően az AuNR-ék összefüggő réteget alkotnak, ezáltal jól reflektáló aranytükör képződik az üveglap felszínén. Az Au fémessége előtűnik, a ráeső fényben megjelenő aranyos szín és tükröző felület formájában, ami a rétegek növekvő homogenitására utal, amit az AFM alapján meghatározott felületi érdesség értékek is alátámasztanak. Az $n = 30$ kettősrétegszámú film érdessége 31,3 nm, szemben a 10 kettősrétegtől kapott RMS = 56 nm-es értékkel.

A LYZ/Au nanohibrid rétegek vastagságát SEM és AFM mérésekkel a rétegek keresztmetszeti képéből, a megkarcolt/eltört film keresztmetszeti profiljából határoztam meg. Az AFM mérésekből meghatározott rétegvastagság értékeket összevettem a 400 nm hullámhosszúságnál leolvasott abszorbancia értékből számolttal, így maximum $\pm 7\%$ eltérést kaptam. Az AFM és QCM rétegvastagságok közötti eltérést megmagyarázza a film szerkezetben lévő pórusok jelenléte. Az utóbbi módszer csak a réteg tömegét tudja mérni, míg az AFM a valós, pórusos szerkezetet képezi le, amelyből keresztmetszeti szerkezet adható meg. Feltételezve a QCM mérésekből számolt rétegvastagságnál a tömbi fázist, a két módszer összevetéseként a számolható porozitás egy $n = 30$ LYZ/Au kettősréteget tartalmazó filmre adott értéke 0,4, azaz 40 %.

Az AFM-et az irodalomban szokványos morfológiai jellemzésen túl, rétegvastagság-meghatározásra, az érdesség adatoknak a filmpépülés mechanizmusának összevetésére is alkalmaztam. Az LDH filmek közül a LDH/PSS rétegek mutattak a leghomogénebb felületet, az 1 m/V% LDH - 0,5 m/V% PSS film esetében RMS = 125 nm érdességgel. A PSS mennyiségének csökkentésével (1 m/V% - 0,25 m/V%), az érdesség 250 nm-re növekszik, ami összhangban van az optimálishoz képest kisebb töltésarányal. A kettős hidroxid filmeknél hektorit, illetve SiO_2 kötőanyag alkalmazásával az előbbinél látható a hektoritra jellemző lamellás szerkezet, míg a szilika filmeknél AFM alapján bizonyítottam a SiO_2 gömbök és a

lamellacsomagok elkülönült, szigetszerű megjelenését. A 0,5 m/V% LDH – 0,25 m/V% PSS-ből felépített hibrid film ($n = 10$) AFM felvétele alapján megállapítható, hogy a polielektrolit lefedi a lamellákat, és ezáltal egységesebb filmet hoz létre (érdesség = 140 nm), szemben az 1 m/V% LDH filmekkel, ahol a kettős hidroxid lamellák összetapadását a kisebb polimer koncentráció (0,25-0,5 m/V%) nem tudja megakadályozni, ezért $h = 400-500$ nm magasságú lamella csomagok képződnek. A PAH/BK ($n = 10$) és a LYZ/Au ($n = 30$) hibrid rétegek viszonylag homogének, simák, RMS = 24, 31 nm érdességgel. Felületükön a részecskékre jellemző gömb alakú szerkezet figyelhető meg, a PAH és a LYZ is sztérikusán stabilizálja, vékony rétegben bevonja az arany nanorészecskéket, a filmépülés linearitása az filmalkotó komponensek közötti töltéskompenzációt igazolja.

Az $n = 30$ kettősréteget tartalmazó LYZ/Au vékonyréteget különböző polaritású és funkciók csoportokkal rendelkező gőzök érzékelésében elsőként teszteltem QCM segítségével, statikus rendszerben. A QCM-el mért adszorbeált tömeg értékekből borítottság adatokat határoztam meg. A borítottság értékek az alábbi sorrendben növekedtek: toluol, etanol, víz, ecetsav, ammónia. A film poláris jellege miatt toluolra kis adszorpciós kapacitást mértem, míg etanolra, vízre és ecetsavra közel azonos, a monomolekulás borítottságot 20-45 %-al meghaladó (1,22; 1,32, 1,45) értékeket kaptam. Az NH_3 -ra számított adszorpciós mennyiség közel egy nagyságrenddel meghaladja a monomolekulás borítottságnak (7,72-szeres) megfelelő értéket. A monomolekulás borítottságot meghaladó értékek a film pórusos szerkezetével magyarázhatóak, az ammónia esetében pedig a többi gőzzel szembeni nagyobb telített gőznyomás értéke. A telített gőznyomással korrigált adszorbeált mennyiség értékekben már nem emelkedik ki az ammónia, hanem vízgőzre kaptam a legnagyobb értéket, melyet rendre az ecetsavra, ammóniára, toluolra és etanolra számolt értékek követnek.

Summary

The interaction of self-assembled nanoparticles and polyelectrolytes was studied in aqueous disperse systems. My experiments verified that the specific charge of nanoparticles and polyelectrolytes with various structure and morphology serve quantitative data to the preparation of the self-assembled layers. The charge of the film-composing colloid particles was determined with titration with a surfactant, colloid particle or macromolecule of known charge (Table 8). The thickness and homogeneity of layers can be tuned by choosing the appropriate concentration ratios based on the determined specific charge ratio. The thickness of the films prepared by the so-called immersion dipping technique were controlled between 10-850 nm depending on the immersion cycles and type of film components. The layer thickness data determined from absorbance measurements exceeds that of obtained from AFM and SEM values with about 20 %, while the former one does not takes the film porosity into account resulting in higher surface density and thickness values. The charge ratio of the film composing two components was varied in a wide range in case of $Q_{PSS}/Q_{LDH} = 300-500$, $Q_{hectorite}/Q_{LDH} = 15-65$ and $Q_{SiO_2}/Q_{LDH} = 10-40$. At least 50 times excess of binding components is necessary to obtain homogeneous layers confirmed by microscopic methods. Not uniform layers formed in the case of silica sol, while the amount of SiO_2 (0.25, 0.5 and 0.1 w/V%) was not enough to reach the required charge excess.

Depending on the initial concentration 0.03-0.6 % LDH was found to build into the layers if PSS, hectorite or silica sol was applied as the oppositely charge material. The calculated values from the monolayer coverage based on geometric considerations are in accordance with that calculated from charge equivalence for the LDH/PSS layers. The LDH layer is overcharged by the PSS. The deviation in case of hectorite and SiO_2 films is caused by the partial interface coverage.

The hybrids prepared from polymer are significantly thicker (~500 – 740 nm) relative that obtained (60-180 nm) for the layers containing hectorite or silica. The one order of magnitude higher thickness for PSS films is caused by the one magnitude higher specific charge, the flexibility of the polymer chain and the presence of surface loops. On the contrary, the secondary binding is decisive in case of hectorite and silica films. A loose electrostatic double layer forms on the support subsequently the washing step. To reveal the mechanism of self-assembly the analysis of shape of layer build-up functions is essential. The charge excess applied in the LDH/PSS films resulted in strong layer hydroxide-polyion complex formation at high charge density, causing thick, stable linearly building layers. The increase of immersion

time from 10 min to 1 hour has no effect on the thickness of the forming layers, since the electrostatic deposition process completed in 10 min, the coverage achieves its maximum value. The build-up characteristic of LDH-hectorite thin layers changes from the first few layers from linear ($n \leq 4$) to exponential ($\ln y = 0.19x - 4.27$), while rougher film surface due to the initial island-like formation enables higher adhered amount. The thickness in case of SiO₂ films increases along quadratic function with the bilayer number justified by the quadratic correlation (between the surface and radius) between the shell-like coverage on the spherical particles.

Prussian blue nanoparticles (PB NPs), well known for their excellent H₂O₂ sensitivity, were prepared by different methods during my doctoral work. Aggregated particles with ~180 nm average size formed in the absence of stabilizing agent in the reaction of Fe³⁺ ion and [Fe(CN)₆]⁴⁻ with H₂O₂. With addition of different types of polyelectrolytes such as PAH, PDDA, PSS, PVP and PVA, the size was decreased and enhanced stability was gained to achieve appropriate PB sols for sensor application. Particles with average diameter in the range of 4-40 nm depending on the type and amount of polymer were prepared. The specific surface area increases exponentially with decreasing particle diameter and higher vapour adsorption capacity can be reached in practice. By increasing the monomer/Fe²⁺ ratio in the PVP-stabilized sol the size of the forming K₂Fe[Fe(CN)₆] particles exponentially decreased from 182 to 18 nm. Its ζ -potential characteristic of the colloid stability increased from -38 mV to -68 mV with the decrease of particle diameter. The phenomenon can be explained by the different rate of the two processes determining the particle size: the nucleation and growth. The rate of nucleation is in the presence of polymer, so smaller particles sterically stabilized by the polymer chain. The steric stabilization process is presented in the form of a schematic picture in my thesis.

The PB NPs were tested in sensing acid vapours beyond the well-known H₂O₂ sensing application. The bilayer of 20:1 PVP-PB particle immobilized onto ITE electrodes with 0.25 w/V% PAH polymer proved to be effective in sensing H₂O₂, acetic acid and hydrochloric acid vapour. The PB-modified sensors are effective in redox systems due to the Fe²⁺/Fe³⁺ electron transition. On the other hand, they are pH-sensitive, which make them applicable in sensing acid vapour. The sensitivity of my sensors was determined through a current-concentration profile from acetic acid and hydrochloric acid concentration series. The current signal was measured for PAH/PB sensor at 0.5 mg/cm² surface coverage in the 5-50000 ppm concentration at 0.1-2 V direct current voltage resulting in sensograms with saturation profile in every cases. The limit of detection (LOD) concentration proved to be 20 ppm for H₂O₂ for the PAH/PB film and 22 ppm for acetic acid.

The gold sol stabilized by Na-citrate negatively charged and the lysozyme protein is positively charged at pH = 6.2 thus they are capable to form LbL nanohybrid film. The thiol functional groups of the cysteine amino acid coordinate to the Au atoms contributes to the formation of self-assembled nanostructure beyond the electrostatic attraction. The build-up of thin layers was followed by light absorbance, QCM and SPR methods to obtain exact data to the mass contribution of a given component to one layer. It was established that the thickness (30-120 nm) of ultrathin layers linearly changed with the immersion cycle that is the AuNP can compensate the charge of the unfolded protein. The surface concentration is $2.9 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ with each bilayer with 10 min immersion time based on the QCM measurements, while $8.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ with 1 hours of immersion time, which means that the thickness of one bilayer increased from 3.2 nm to 9.0 nm as an average. It can be stated that the layer thickness increases with 3 times as an effect of increase in immersion time with 50 min. The layer thickness proved to be about ~ 120 nm for a $n = 30$ bilayer LYZ/Au determined by both absorbance and AFM measurements which consists of an average 3.1 nm thick Au and a 0.8 nm thick lysozyme layer ($K_{\text{LbL}} = 3.9 - \text{nm}/n\#$). The t values indicates that not whole layer formed from the AuNPs, the value of K_{LbL} is smaller than the diameter of a particle or a globular protein.

The AFM was applied to determine layer thickness and the compare roughness data with mechanism of film buildup beyond the conventional morphology characterization. The LDH/PSS layers displayed the most homogeneous surface among the LDH films with RMS = 125 nm roughness for the 1 w/V% LDH - 0.5 w/V % PSS film. With decreased amount of PSS (1 w/V% - 0.25 w/V%) the roughness increased to 250 nm-re which is in accordance with the less than optimal charge ratio. By applying hectorite or SiO_2 binding component, the lamellar characteristic of hectorite can be seen or the separated, island-like presence of spheres and lamella packages in case of LDH/silica films. Based on the AFM image of hybrid film built from 0.5 w/V% LDH – 0.25 w/V% PSS ($n = 10$) the polyelectrolyte covers the lamellae and more uniform film forms (RMS = 140 nm), contrary to the 1 w/V% LDH containing films, where the smaller polymer concentration (0.25-0.5 w/V%) cannot hinder the lamella stacking, so lamella packages with $h = 400\text{-}500$ nm height form.

The change in colour from the originally red-wine gold sol (0.02 w/V%) to blue is explained by the AuNP aggregation as an effect of interaction with lysozyme. The liquid phase experiment of LYZ/Au also proved the aggregation, since the λ_{max} value changed from 530 nm to 620 nm-re and a new peak evaluates at 765 nm which indicated the presence of aggregated anisometric AuNPs at LYZ:Au = 1:20 ratio. The linkage between the particles can be also

perceived in the TEM images and the visible absorption spectrum verified the aggregation process. Above $n \geq 5$ bilayer the metallic character of Au can be observed in the incident light in the form of golden colour and mirror surface which indicates increasing homogeneity. With increasing layer number around 20 bilayers ($t = 74$ nm) the AuNPs compose coherent layers. The surface roughness values also verify the increasing homogeneity with 31.3 nm RMS value for the $n = 30$ contrary to the RMS = 56 nm value for $n = 10$. The thickness of LYZ/Au thin layers was determined from the cross sectional image of the , scratched/broken layers determined by SEM and AFM. The results were compared to the values calculated from the absorbance values at 400 nm wavelength and obtained a maximum of ± 7 % deviation. The differences in thickness values determined from AFM and QCM methods denotes film porosity. The QCM assumes bulk phase layers because of its mass measuring method, while the AFM maps the real, porous cross-section structure. The obtained porosity for a $n = 30$ LYZ/Au bilayer film is 0.4, that is 40 %.

The PAH/PB ($n = 10$) and the LYZ/Au ($n = 30$) hybrid layers are relatively homogeneous and smooth with RMS = 24 and 32 nm roughness's. The spherical structure on their surface can be observed; both the PAH and the LYZ sterically stabilize the nanoparticles and cover them with a thin layer. The linearity of the buildup verify the charge compensation between the components.

The LYZ/Au thin film of $n = 30$ bilayers were tested for the first time in sensing vapours with different polarity and functional groups with QCM in a static system. Surface coverage data were calculated from the adsorbed mass. The adsorbed amounts increased in the following order: toluene, ethanol, water, acetic acid and ammonia. Due to the polar characteristic of the film small capacity was measured for toluene, while similar values (1.22; 1.32, 1.45), 20-45 % above the monomolecular coverage, were obtained for water ethanol and acetic acid. Around one magnitude higher (7.72-times) than the monomolecular coverage value was measured for NH_3 . The film porosity explains that the coverage exceeds monomolecular values high activity and the higher vapour tension of ammonia relative to the other tested vapours. If the adsorbed amounts were corrected by the vapour tension values the data calculated for ammonia is not significant, but water caused highest value and then acetic acid, ammonia, toluene and ethanol.

12. Táblázat: A különböző anyagok fajlagos töltése

Anyag neve	fajlagos töltés (mmol/g)	
	<i>elméleti</i>	<i>mért</i>
tenzidek		
HDP ⁺ Cl	2,79	2,79
NaDS ⁻	3,47	3,40
polielektrolitok		
PEI ⁺	24,39	22,9
PAH ⁺	11,30	10,8
PDDA ⁺	6	6,3
PSS ⁻	4,85	4,75
réteges anyagok		
LDH (+)		8*10 ⁻³
hektorit (-)		0,5
részecske		
szilika szol (-)		0,3
Au		0,015
BK		0,084